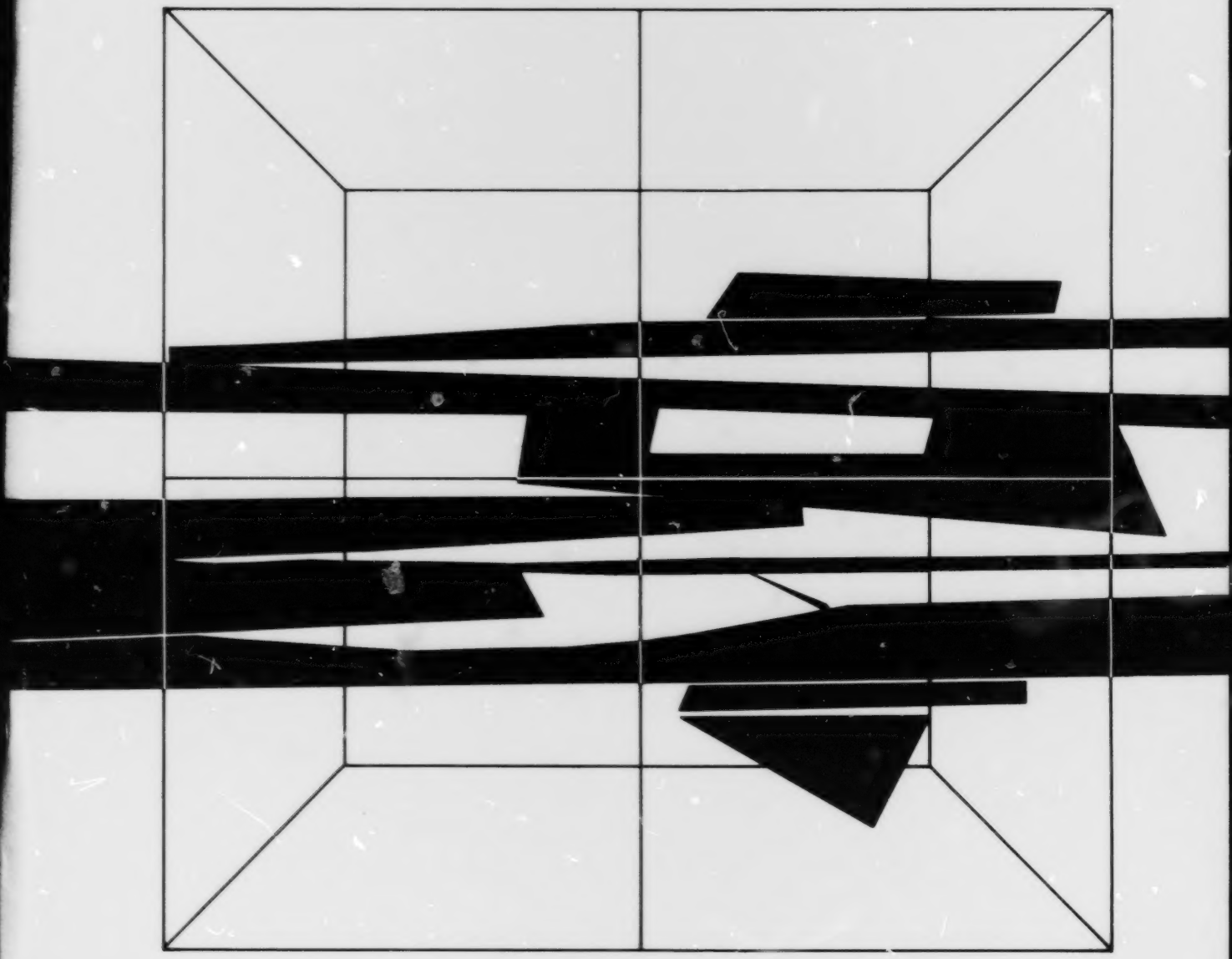
National Inventory of Sources and Emissions of Manganese - 1984

Report EPS 5/MM/1
May 1987



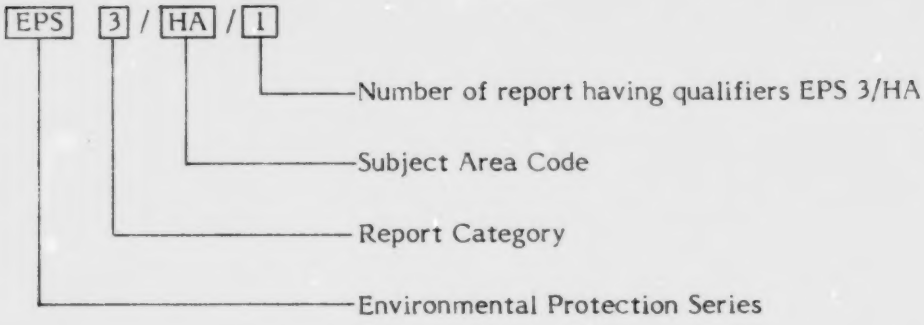
Environment Canada
Environnement Canada

Canada

87-04944/

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERIES REPORTS

Sample Number:



Categories

1	Regulations/Guidelines/Codes of Practice
2	Public Consultation: Problem Assessment, Control Options
3	Research and Technology Development
4	Literature Reviews
5	Surveys
6	Social, Economic and Environmental Impact Assessments
7	Surveillance
8	Policy Proposals & Statements
9	Manuals

Subject Areas

AG	Agriculture
AP	Airborne Pollutants
AT	Aquatic Toxicity
CC	Commercial Chemicals
CE	Consumers and the Environment
CI	Chemical Industries
FA	Federal Activities
FP	Food Processing
HA	Hazardous Wastes
IC	Inorganic Chemicals
MA	Marine Pollution
MM	Mining & Ore Processing
NR	Northern & Rural Regions
PF	Paper and Fibres
PG	Power Generation
PN	Petroleum and Natural Gas
SF	Surface Finishing
SP	Oil & Chemical Spills
SRM	Standard Reference Methods
TS	Transportation Systems
UP	Urban Pollution

New subject areas and codes are introduced as they become necessary. A list of EPS reports may be obtained from Environmental Protection Publications, Conservation and Protection, Environment Canada, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0E7.

Printed in Canada

NATIONAL INVENTORY OF SOURCES AND EMISSIONS OF MANGANESE (1984)

by

A.P. Jaques
Environmental Analysis Branch
Environmental Protection
Conservation and Protection
Environment Canada

Report EPS 5/MM/1
May 1987

READERS' COMMENTS

Readers who wish to comment on the contents of this report may address their comments to:

Mr. A.P. Jaques
Environmental Analysis Branch
Environmental Protection
Conservation and Protection
Environment Canada
Ottawa, Ontario
K1A 0E7

© Minister of Supply and Services Canada 1987
Cat. No. En 49-7/5-1
ISBN 0-662-55168-0
BEAUREGARD PRESS LIMITED

ABSTRACT

Estimates of the quantities of manganese released to the environment as emissions in 1984 are summarized in this report. Emissions have been classified by source, sector and province. The data presented are estimates based on source testing data, process emission factors and production figures. Total anthropogenic emissions of manganese in 1984 were estimated at 1225 tonnes, with manganese-bearing alloy production accounting for 47% of the total.

A brief summary of the sources and uses of manganese has been included as well as a summary of the health effects of manganese. The methods used to estimate emissions and the accuracy of the data recorded have been described.

TABLE OF CONTENTS

		Page
ABSTRACT		iii
LIST OF FIGURES		vii
LIST OF TABLES		viii
SUMMARY		ix
1	INTRODUCTION	1
1.1	Sources and Uses of Manganese	1
1.2	Manganese and Health	5
1.3	Methodology	6
2	INDUSTRIAL EMISSIONS	7
2.1	Manganese-bearing Alloy Production	7
2.2	Primary Copper and Nickel Production	9
2.3	Primary Zinc Production	11
2.4	Primary Iron and Steel Production	12
2.5	Iron and Steel Foundries	14
2.6	Battery Manufacturing	17
2.7	Cement Manufacturing	19
2.8	Metallurgical Coke Manufacturing	21
2.9	Welding Rods	21
2.10	Nonferrous Alloy Industry	22
2.11	Miscellaneous Sources	22
2.11.1	Manganese Metal	22
2.11.2	Chemicals	22
2.11.3	Others	23
3	EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION - STATIONARY SOURCES	24
3.1	Power Generation	24
3.2	Industrial Fuel Combustion	26
3.3	Commercial Fuel Combustion	26
3.4	Residential Fuel Combustion	27
4	EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION - TRANSPORTATION SOURCES	29
4.1	Motor Vehicles and Offroad Use of Gasoline	29
4.1.1	Emission Sources and Controls	29
4.1.2	Emissions	30
4.2	Aircraft	31
4.3	Gasoline Outboard Motors	31

		Page
5	EMISSIONS FROM WASTE INCINERATION	32
5.1	Municipal Refuse Incineration	32
5.2	Sewage Sludge Incineration	32
6	EMISSIONS FROM MISCELLANEOUS SOURCES	34
6.1	Gasoline Marketing	34
6.2	Pesticide Application	34
7	EMISSION TRENDS	35
REFERENCES		37

LIST OF FIGURES

Figure		Page
S.1	MANGANESE EMISSIONS BY PROVINCE (1984)	x
S.2	MANGANESE EMISSIONS BY SECTOR (1984)	x
1	SOURCES AND USES OF MANGANESE, (1984)	2
2	MANGANESE-BEARING FERROALLOYS PRODUCTION BY ELECTRIC ARC FURNACE PROCESS	8
3	GENERALIZED FLOW DIAGRAM OF IRON/STEEL FOUNDRY	16
4	MANGANESE EMISSIONS BY FUEL TYPE FROM FUEL COMBUSTION AT STATIONARY SOURCES (1984)	28
5	ESTIMATED EMISSIONS OF MANGANESE FROM GASOLINE COMBUSTION (1975-1985)	36

LIST OF TABLES

Table		Page
S.1	SUMMARY OF MANGANESE EMISSIONS IN 1984	ix
1	PHYSICAL PROPERTIES OF METALLIC MANGANESE	3
2	FORMULAE AND MANGANESE CONTENT OF SOME MANGANESE CHEMICALS	4
3	MANGANESE EMISSION FACTORS FROM FERROALLOY INDUSTRY	10
4	MANGANESE EMISSION FACTORS FROM IRON AND STEEL PRODUCTION	15
5	MANGANESE EMISSION FACTORS FOR IRON AND STEEL FOUNDRIES	18
6	MANGANESE EMISSION FACTORS IN BATTERY MANUFACTURING	19
7	MANGANESE EMISSION FACTORS FOR CEMENT PLANTS	20
8	EMISSION FACTORS FOR MANGANESE FROM COAL AND OIL COMBUSTION: UTILITY BOILERS	25
9	EMISSION FACTORS FOR MANGANESE FROM COAL AND OIL COMBUSTION: INDUSTRIAL BOILERS	26
10	EMISSION FACTORS FOR MANGANESE FROM COAL AND OIL COMBUSTION: COMMERCIAL BOILERS	27
11	EMISSION FACTORS FOR MANGANESE FROM COAL AND OIL COMBUSTION: RESIDENTIAL BOILERS	27
12	PHYSICAL PROPERTIES OF MMT AND ADDITIVES	30
13	EMISSION FACTORS FOR MANGANESE FROM MUNICIPAL REFUSE AND SEWAGE SLUDGE INCINERATORS	33

SUMMARY

This inventory identifies anthropogenic sources of manganese released to the environment as emissions. For the purposes of this report emissions, have been defined as gaseous or particulate releases to the atmosphere.

Manganese emissions in Canada for 1984 have been estimated and expressed as elemental manganese (Table S.1). Figures S.1 and S.2 provide a breakdown of emissions by province and source.

Total anthropogenic emissions of manganese in 1984 were estimated tc be 1225 tonnes. Production of ferromanganese and silicomanganese accounted for an estimated 576 tonnes or 47% of the total. Emissions from the production of iron and steel were estimated to be 337 tonnes (28%); gasoline-powered motor vehicles 211 tonnes (17%); and iron and steel foundries 40 tonnes (3%) of the total emissions for 1984. The remaining 5% of emissions were contributed by other miscellaneous sources.

Comparison of the data in this report with data for previous years indicates that emissions from gasoline combustion have remained relatively constant throughout the 1980s. Emissions from the ferroalloy industry, have declined considerably from the early 1970s due to the addition of more efficient emission controls.

TABLE S.1 SUMMARY OF MANGANESE EMISSIONS IN 1984 (tonnes)

Sector	Nfld.	P.E.I.	N.S.	N.B.	Que.	Ont.	Man.	Sask.	Alta.	B.C.	Terr.	Canada	% of Total
Industrial Processes:													
Manganese - bearing Alloy Production					576							576	47.0
Primary Copper and Nickel Production					1	<1	<1			<1		<1	< 0.1
Primary Zinc Production					<1	<1	<1			<1		<1	< 0.1
Primary Iron and Steel Production			6		57	229	6	21	16	2		337	27.5
Iron and Steel Foundaries		<1	1	<1	6	29	2	<1	1	1		40	3.3
Battery Manufacturing						<1	<1					1	0.1
Cement Manufacturing	<1		<1	<1	4	1	<1	<1	1	<1		7	0.6
Metallurgical Coke Manufacturing			<1			<1		<1		<1		<1	< 0.1
Non-ferrous Alloys					<1	<1						<1	< 0.1
Welding Rods					<1	<1						<1	< 0.1
Miscellaneous Sources	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	N/A	-
Fuel Combustion - Stationary Sources:													
Power Generation	<1	<1	<1	<1	<1	4	<1	4	5	<1	<1	14	1.2
Industrial Fuel Combustion	<1	<1	<1	<1	<1	1	1	<1	<1	<1	<1	3	0.2
Commercial Fuel Combustion	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	< 0.1
Residential Fuel Combustion	<1	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	3	0.2
Fuel Combustion - Transportation Sources:													
Gasoline-powered Motor Vehicles	4	1	7	7	42	71	10	12	29	27	1	211	17.2
Solid Waste Incineration:													
Municipal Refuse Incineration		<1			3	2				<1		5	0.4
Sewage Sludge Incineration						<1				<1		<1	< 0.1
Miscellaneous Sources:													
Pesticide Application[a]												28	2.3
Totals[b]	4	1	17	7	688	338	20	37	53	31	1	1225	100

[a] Distribution as follows: Maritimes 12; Ontario/Quebec 12; West 4.
[b] Totals by province do not include pesticide application.

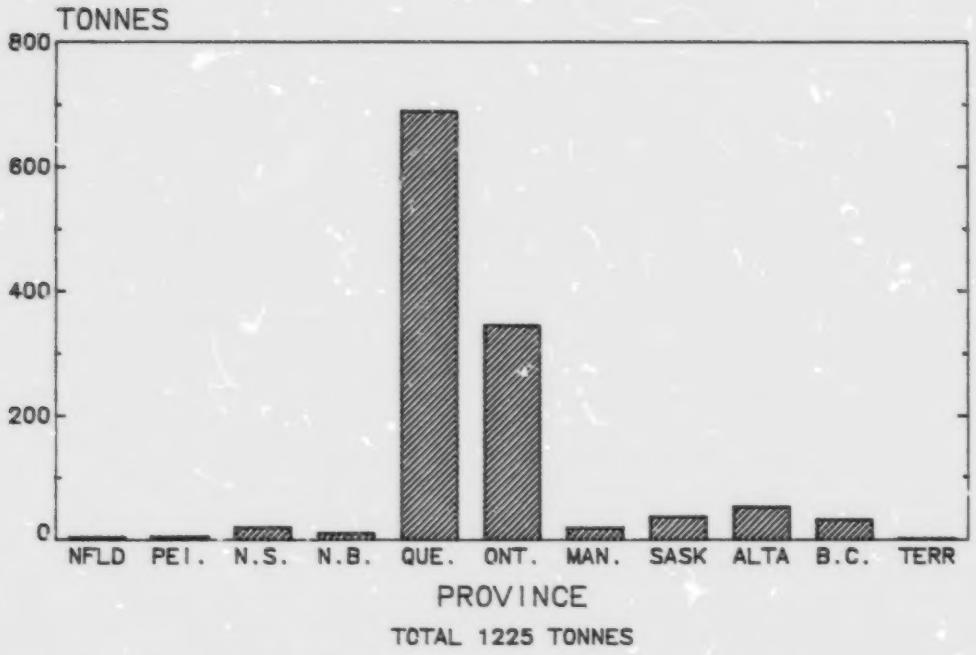


FIGURE S.1 MANGANESE EMISSIONS BY PROVINCE (1984)

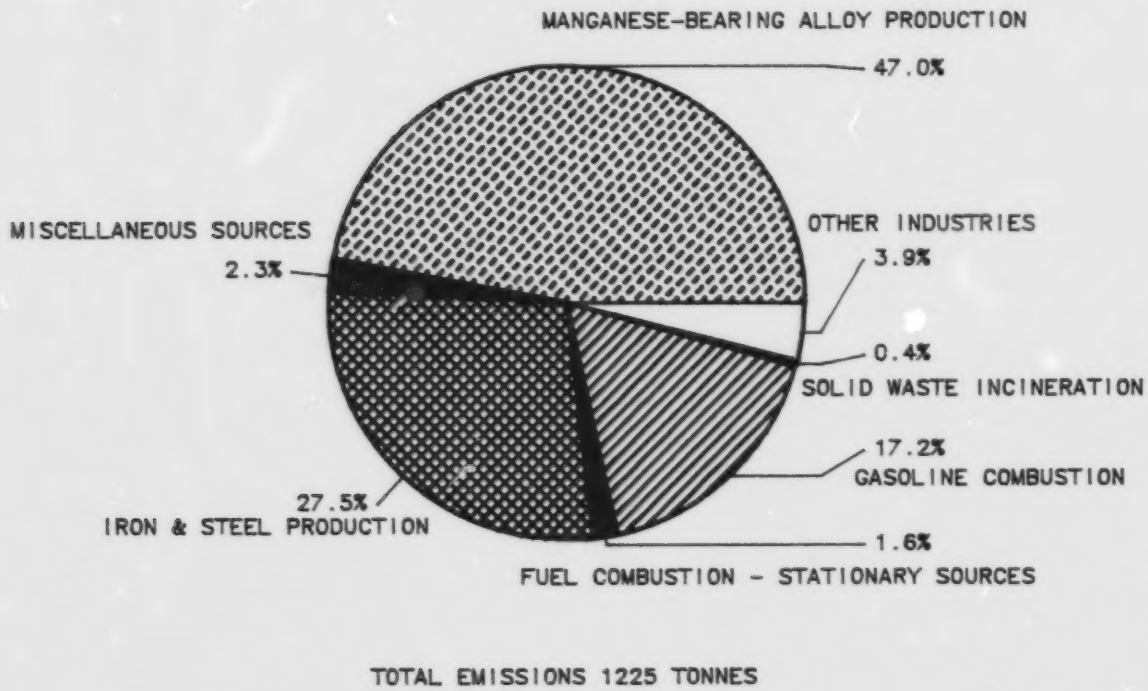


FIGURE S.2 MANGANESE EMISSIONS BY SECTOR (1984)

1 INTRODUCTION

The purpose of this report is to identify and quantify anthropogenic sources of atmospheric emissions of manganese (Mn) in Canada for the year 1984. Information contained in this report was obtained from numerous sources, including: published reports, questionnaires, and personal communication with industry. Where data were available, emissions have been estimated for 1985.

The many industrial processes and activities that generate significant releases of manganese have been described to facilitate the preparation of future inventories and to provide an understanding of the processes involved.

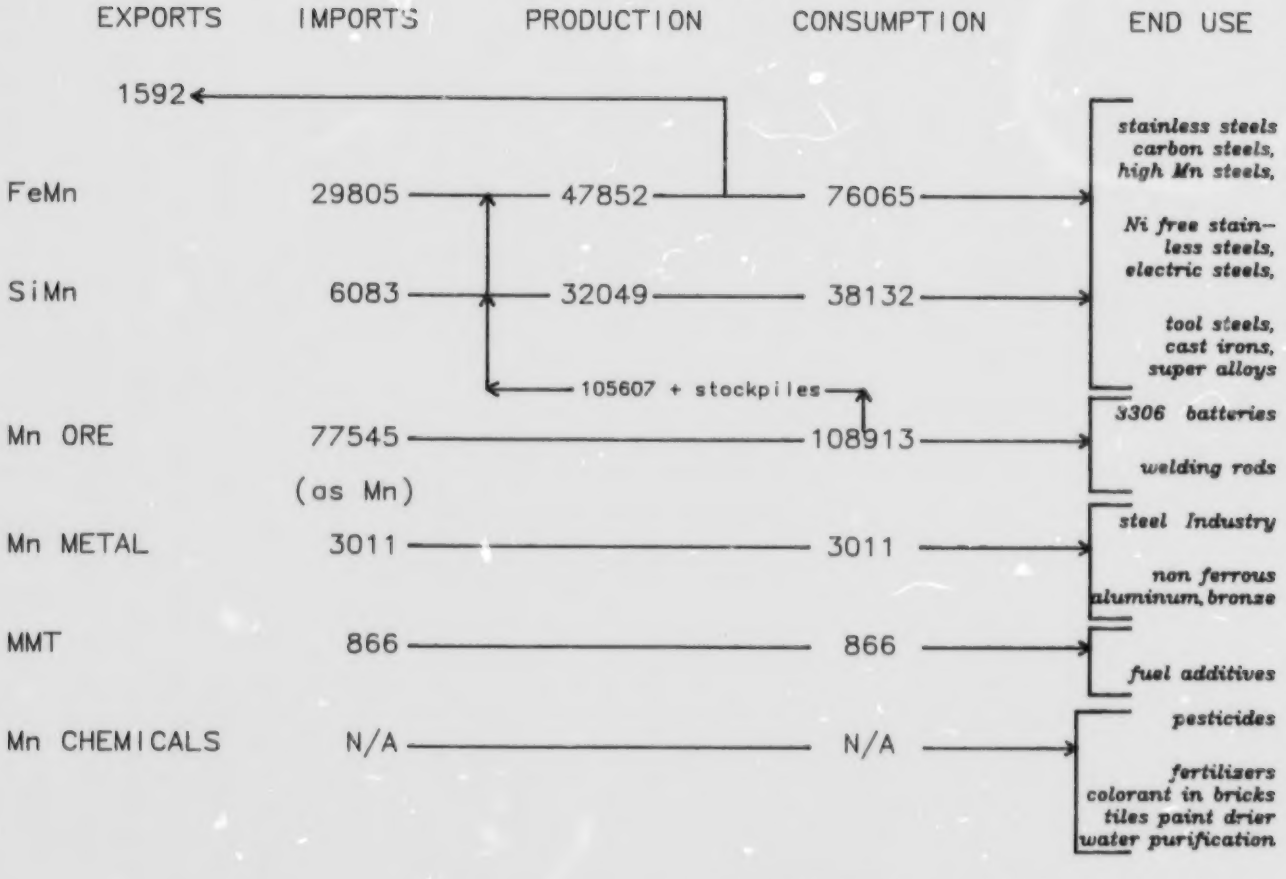
Although manganese is released in various compound forms, all estimates have been expressed as tonnes of elemental manganese.

1.1 Sources and Uses of Manganese

Canada does not mine manganese ore because known deposits contain insufficient tonnage of adequate quality, which makes the country entirely dependent upon imports for the manufacture of manganese products. In 1984, Canada imported 77 545 tonnes of manganese (as elemental manganese) in ores and concentrates, 29 805 tonnes of ferromanganese (FeMn) and 6083 tonnes of silicomanganese (SiMn) (1). Only high carbon ferromanganese, silicomanganese and a few secondary manganese chemicals are manufactured in Canada (2). The consumption of manganese is shown in Figure 1.

Manganese ranks twelfth as one of the more abundant elements in the earth's crust but does not occur as a free metal. The most abundant compounds occur as oxides, sulphides, carbonates and silicates widely distributed in soils, sediments, rocks, water and biological materials. The average concentration of manganese in the earth's crust is approximately 1000 ppm (3,4,5).

Manganese is a hard, brittle, greyish-white metal. Although manganese just precedes iron in the periodic table, it is not ferromagnetic like iron; however, some of its alloys and compounds are. Table 1 presents the physical constants and properties of manganese (6,7). The most important valence states of manganese are $^{+2}$, $^{+4}$, and $^{+7}$, as exhibited in manganese oxide (MnO), manganese dioxide (MnO_2) and permanganate (MnO_4^-), respectively. Some selected manganese compounds are presented in Table 2.



Note: quantities are expressed in tonnes.

FIGURE 1 SOURCES AND USES OF MANGANESE (1984)

TABLE 1 PHYSICAL PROPERTIES OF METALLIC MANGANESE (6,7)

Property	Value
Atomic Number	25
Atomic Weight	54.938
Crystal Structure	cubic or tetragonal
Valence State	-3,1,2,3,4,5,6,7
Melting Point	1244 $\pm$ 3°C
Boiling Point	1962 °C
Specific Gravity	7.21 to 7.44
Specific Heat at 25.2°C	0.48 J/g
Linear Coefficient of Thermal expansion 0 to 100°C	22.8×10^{-6}/°C
Hardness, Mohs Scale	5
Compressibility	8.4×10^{-7}
Solidification Shrinkage	1.7 %
Standard Electrode Potential	1.134
Magnetic Susceptibility	1.21×10^{-7} m^3/kg
Latent Heat of Fusion	244 J/g
Latent Heat of Vapourization	4020 J/g
Solubility	decomposes in water; is soluble in slightly dilute acid

The major sources of man-made environmental pollution from manganese arise in the manufacture of alloys, steel and iron products. Other sources include the combustion of fuel additives, mining of Mn-ores, the production and use of fertilizers and fungicides, and the production of synthetic manganese oxide and dry-cell batteries.

The principal use of manganese is in the production of iron and steel. It is essential to the production of virtually all steels and it is important to the production of cast irons. The principal purpose for adding manganese to steel (as ferromanganese) is to nullify the harmful effects of sulphur by forming manganese sulphide (MnS). It also acts as a deoxidizer and imparts the alloying effects of strength, toughness, hardness, and hardenability. Silicomanganese is used as the alloy feed stock when both silicon and manganese are desired in the steel. The most common grades of steel contain about 0.5 to 1% manganese; however, various specialty steels can contain up to 10%.

TABLE 2 FORMULAE AND MANGANESE CONTENT OF SOME MANGANESE CHEMICALS (2)

		Manganese (%)	Main End Uses
Manganese acetate tetrahydrate	$Mn(C_2H_3O_2)_2.4H_2O$	25	- oxidation catalyst
Manganese borate	MnB_4O_7		- ink drier, fire-retardant
Manganese carbonate	$MnCO_3$		- natural or intermediate product in making manganese chloride, electrolytic manganese dioxide (EMD) and manganese metal; glass and ceramics; welding rods
Manganese chloride	$MnCl_2$		- glass and ceramics, other chemicals
Manganese ethylene-bisdithiocarbamate (Maneb)	$(CH_2NHCa_2)2Mn$		- fungicide
Manganese dioxide	MnO_2		- magnesium metallurgy, glass and ceramics, primary batteries
Manganese gluconate	$Mn(C_6H_{11}O_7)_2.2H_2O$		- vitamins
Manganese napthenate			- paint additive and drier
Manganese oxide	MnO		- animal foods, fertilizer, micronutrients, welding rods
Manganese phosphate	$Mn_3(PO_4)_2.7H_2O$		- rust proofing
Manganese sesquioxide	Mn_2O_3	69	- ferrites, semiconductors, thermisters and electronics parts
Manganese sulphate	$MnSO_4$	27 to 28	- fertilizer micronutrients, other chemicals
Manganic oxide	Mn_3O_4	70.6	- glass and ceramics, welding rods, coating, welding fluxes, electronics
Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT)	$CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$		- anti-knock additive in gasoline
Potassium permanganate	$KMnO_4$		- saacharine, oxidizing agent, disinfectant, pollution control

Manganese is present in all foodstuffs, usually at concentrations below 5 mg/kg. Concentrations in certain cereals, nuts and shellfish, however, can be much higher, exceeding 30 mg/kg in some cases (3). Levels in tea leaves may amount to several hundred mg/kg.

Manganese has been found in measurable quantities in practically all air samples of suspended particulate matter. Annual average levels in ambient air in urban and rural areas not significantly influenced by point source emissions vary from 0.01 to 0.07 $\mu g/m^3$ (2). In areas associated with the manganese industry, however, annual averages have occasionally exceeded 8 $\mu g/m^3$ (3). About 80% of the manganese in suspended particulate matter is associated with particles having a mass median equivalent diameter of less than 5 μm (ie., particles within the respirable range) (3).

1.2 Manganese and Health

Manganese is an essential trace element for both animals and humans. It is necessary for: the formation of connective tissue and bone, growth, carbohydrate and lipid metabolism, the embryonic development of the inner ear, and reproductive functions (3). Food is the major source of manganese for man and the daily requirement for adults is estimated to be 2 to 3 $\mu g/d$.

The daily intake of manganese in the air by the general population in areas without manganese emitting industries, is below 2 $\mu g/d$. In areas with major foundries, intake may rise to 4 to 6 $\mu g/d$ and in areas associated with ferro- or silicomanganese industries it may be as high as 10 μg, with 24-hour peak values exceeding 200 $\mu g/d$ (3).

A health assessment document (8), prepared by the U.S. Environmental Protection Agency (EPA), summarizes the findings of numerous studies concerning the toxicity of manganese. The reader is referred to this document as well as to the Environmental Health Committee's (of EPA's Science Advisory Board) comments for more detailed information.

There are two organomanganese compounds of toxicological importance: manganese ethylene-bis-dithiocarbonate (Maneb) and manganese tricarbonyl compounds. Maneb is used as a fungicide on edible crops. Toxicologically, the manganese fraction is of little importance, it is the organic portion that is of greater concern (3). Manganese tricarbonyl compounds are used as additives in gasoline. After combustion, only a small fraction of the compound is emitted and undergoes rapid photodecomposition, converting to manganese oxides and carbonates. The World Health Organization (WHO) concluded

that exposure to manganese tricarbonyl compounds is likely to constitute an occupational hazard. Community exposure to the parent compound, however, is expected to remain very small. The WHO recommended that epidemiological surveys be conducted in communities exposed to annual mean concentrations of manganese in air exceeding 1 $\mu g/m^3$ (3).

1.3 Methodology

Several methods have been used to estimate emissions of manganese. Emissions were estimated based on data provided by individual companies, surveys and calculations performed by Environment Canada, as well as monitoring data taken from similar processes and emission factors reported in the literature. The emission factor is a statistical average of the rate at which a contaminant is released to the environment, as a result of some activity. It can apply to part of a process or the whole process; with or without emission controls.

The sources of all emission factors presented in this report have been cited. Because most of the emission factors have been developed for materials that contain manganese, the manganese emissions will depend both on the amount of material emitted and the manganese content of the material. This can have a significant effect on estimates. For example, emissions from coal combustion depend on the type of coal and manganese content of the coal which can vary from 6 to 240 ppm.

In compiling any emission inventory, accurate data on the quantity and characteristics of releases from all sources are required. Although the most accurate means of determining releases is monitoring on a source-by-source basis at the point of release, this is made impractical by the large number and diversity of the sources of manganese. Every effort has been made to ensure that the most accurate and recent data available have been used in this report.

2 INDUSTRIAL EMISSIONS

2.1 Manganese-bearing Alloy Production

In 1984, the reported consumption of metallurgical grades of Mn ores by the two ferromanganese and silicomanganese producers was 222 205 tonnes (9). Since Canada has no domestic producers of manganese ore all of this ore was imported (1). The production of ferromanganese and silicomanganese for 1984 amounted to 47 852 tonnes and 32 049 tonnes, respectively (9).

Process Description. Ferromanganese and silicomanganese may be produced in either a blast furnace or an electric furnace. In Canada, all manganese ferroalloys are produced by electric arc furnaces, either sealed or open-top (9).

The electric submerged-arc furnace consists of a refractory-lined hearth and a water-cooled steel shell. Complete oxide reduction is accomplished with intense heat (2200°C to 2760°C). A taphole is provided for draining metal and slag. Normally, three electrodes extend 1 to 1.5 metres into the charge materials. Manganese ore, coke or coal, iron filings, limestone and/or quartz, mixed in proper proportions constitute the charge.

Three-phase current passes through the charge materials from electrode to electrode, and the electrical energy smelts the charge. Coke and other reducing materials that are added to the furnace react with the oxygen in the metal oxides to form carbon monoxide, particulate matter, and metal vapours. The slag is water-cooled and processed. If it has a high manganese content, it is crushed and recycled in the production of silicomanganese; otherwise, it is discarded.

Since a large supply of electric power is necessary for economical operation, the plants are usually located near inexpensive sources of electricity. Submerged-arc furnaces generally operate continuously except for periods of power interruption or mechanical breakdown.

Emission Sources and Controls. The possible sources of manganese emissions from the production of manganese ferroalloys by the electric arc furnace process are shown in Figure 2. Fugitive emissions of manganese occur during the crushing, transfer and stockpiling of manganese-bearing ores and as a result of wind erosion of the stockpiles. The emissions from handling operations are in the form of Mn-bearing particulate. Emissions from storage piles can be reduced by erecting wind barriers, covering the piles with plastic or spraying them with water (7). The extent of these practices is unknown.

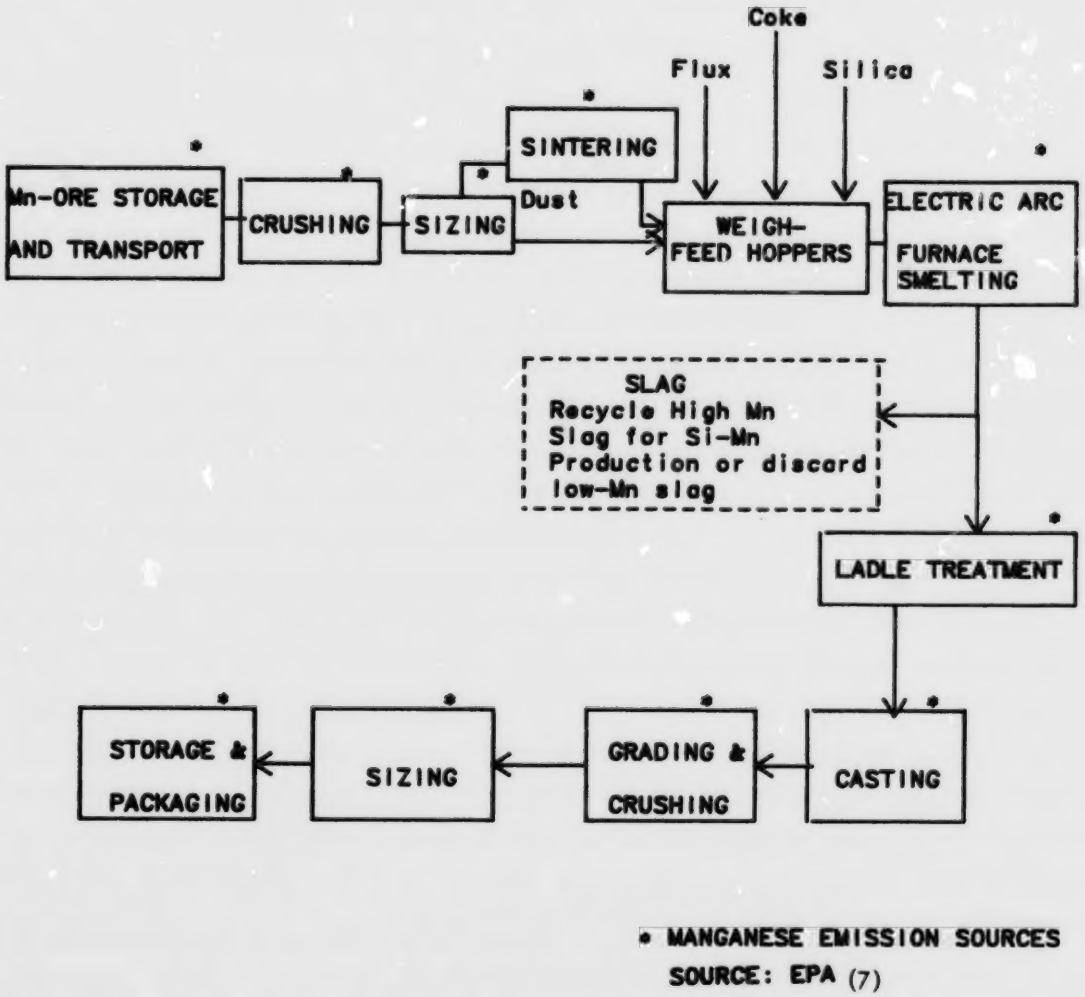


FIGURE 2 MANGANESE-BEARING FERROALLOYS PRODUCTION BY ELECTRIC ARC FURNACE PROCESS

The smelting of Mn ore and other raw materials in the electric arc furnace is the major source of Mn-bearing particulate. Open furnaces generate the highest level of emissions because the large opening between the furnace rim and hood allows more circulation of air and gases through the charge, which entrains Mn and particulate. Fabric filters are used to control emissions from this type of furnace. Testing of these control systems has indicated a total particulate removal efficiency of over 99% (10) although the reported efficiency on this furnace in Canada is 98% (11).

Because minimal air enters sealed furnaces, gas volumes to the control device are only 2 to 5% of those from open furnaces. High-pressure-drop venturi scrubbers are commonly used on this type of furnace with reported efficiencies as high as 99% (11). Additional manganese emissions occur during casting and finishing operations, and the final crushing, sizing and packaging of the ferroalloy products. These operations may be controlled by fabric filters or scrubbers (12).

Emissions. Emissions have been estimated using published emission factors (Table 3). Estimates of fugitive emissions have been generated by the use of predictive equations developed for open dust sources at iron and steel mills (7). Several assumptions have been made in order to develop appropriate emission factors. It was assumed that particulate emission factors for general ferroalloy production also apply to the production of Mn ferroalloys. In order to derive Mn emission factors from total particulate emission factors it was assumed that metallurgical-grade Mn ore contains an average of 45% Mn by weight. The composition of Mn in ferroalloys can range from 75 to 90% in ferromanganese to 63 to 68% in silicomanganese. The Mn emission factors were obtained by multiplying average total particulate emissions from finishing and handling by 80 and 65% for ferromanganese and silicomanganese, respectively.

Based on consumption and production figures, the appropriate emission controls and applicable emission factors, emissions of manganese for 1984 from the ferroalloy industry were estimated to be 576 tonnes (1, 7, 9). Emissions were also estimated for 1985 and due to increased production they were estimated to be 900 tonnes.

2.2 Primary Copper and Nickel Production

There were six primary copper smelters in Canada in 1984, two of which also produced primary nickel. One other smelter produced the remainder of the primary nickel. In 1984, 504 252 tonnes of recoverable copper and 173 725 tonnes of nickel were produced in Canada (13, 14).

TABLE 3 MANGANESE EMISSION FACTORS FROM FERROALLOY INDUSTRY (7)

Source		Mn Emission factor
Processing of Raw Materials:		(kg/tonne of ore processed)
Receipt and storage of Mn ore		0.45
Crushing and sizing		0.45
Weighing and feeding		0.40
Smelting in Submerged Arc Electric Furnaces:		
Uncontrolled Sources:	Furnace Type:	(kg/tonne of product)
FeMn	Open	6.6
FeMn	Semi-sealed	2.6
FeMn	Sealed	9.6
Mn	NA	5.7
SiMn	NA	23.2
Controlled Sources:		
FeMn	Open (fabric filter)	0.2
FeMn	Semi-sealed (scrubbers)	0.04
FeMn	Sealed (scrubbers)	0.0038*
SiMn	Open (fabric filter)	0.05*
SiMn	Semi-sealed (scrubbers)	0.016
SiMn	Sealed (scrubbers)	0.001*
Finishing Operations:		FeMn / SiMn
Ladle Treatment		3.75 / 3.0
Casting		0.24 / 0.12
Crushing/grinding/sizing		0.08 / 0.065

* emission factor in kg/MWh; NA - not applicable

Process Description. The first step in the production of copper and nickel involves the concentration of low-grade sulphide ores by magnetic separation and/or

flotation. The primary metals are then recovered from the concentrate either by roasting, smelting, converting and fire-refining, or by using some of the newly developed pyrometallurgical techniques.

In roasting the concentrates, about half the sulphur is driven off as sulphur dioxide and some of the iron is oxidized. The charge is then melted, usually in a reverberatory furnace, where it separates into an iron silicate slag and a solution of molten sulphides (matte). The mattes are converted through a series of chemical reactions to form the crude metals. The crude copper or nickel is then cast into anodes to be refined by electrolysis.

Emission Sources and Controls. The main atmospheric emission points from the production of primary copper and nickel are the roasters, furnaces, and converters. Emissions from operations such as ore handling and anode furnace are negligible by comparison.

Electrostatic precipitators are used to control particulate emissions from the gases from the roaster, smelting furnace and converter. Baghouses are used for further cleaning of the combined reverberatory furnace and converter gas streams.

Emissions. Data on emissions of manganese from copper and nickel production are almost non-existent. Questionnaire replies have indicated some and estimates have been made based on particulate emissions.

Due to the lack of data, emissions of manganese from copper and nickel production have not been estimated in this report.

2.3 Primary Zinc Production

In 1984, 683 156 tonnes of primary zinc were produced in Canada by four plants. All the primary zinc in Canada is produced by the electrolytic process, which involves the roasting of the concentrate to drive off the sulphur and obtain oxidized zinc. The roasted ore is termed calcine and contains up to 3% sulphur. The reduction and recovery of zinc is achieved by leaching the calcine with sulphuric acid. The insoluble portion, which contains iron, is separated from the soluble portion and contains about 20% zinc as ferrite in the conventional process and 3% zinc using the "Jarosite Process". Manganese dioxide is added in the leaching process to oxidize the iron. The solution is then purified and sent to cooling towers before going to the electrolysis plant where zinc is plated onto cathodes. The zinc cathodes are then melted and cast into ingots.

Emission Sources and Controls. The main sources of emissions are the roasters and electrolytic cells. All companies except one have acid plants for the production of sulphuric acid from roaster gases. In addition, the gases prior to entering the acid plant, are cleaned by cyclones, electrostatic precipitators or acid scrubbers, in order to remove particulate matter.

Emissions. Information from questionnaires indicates that concentrations of manganese in the ores range from 0.10% to 0.22% (11). However, no accurate information on the loss of manganese from primary zinc production exists. A recent survey done in the United States does not mention loss of manganese from this type of operation (7).

Due to the lack of accurate data, emissions of manganese from primary zinc production have not been estimated but are considered minor.

2.4 Primary Iron and Steel Production

Iron and steel manufacturing processes include coke production, pig iron manufacture in blast furnaces, steel making using open-hearth, basic oxygen and electric arc furnaces, rolling mill operations and finishing operations. In 1984, the Canadian Steel Industry produced approximately 14.6 million tonnes of crude steel (13).

Molten iron for steel production is obtained by reducing iron ore Fe_2O_3 or Fe_3O_4 to iron in the blast furnace. Preheated air is introduced at high velocity and reacts with the iron ore, coke and limestone. The molten iron is then transported to a steel mill or cast into pigs. The flue dust and other iron ore fines from the process are converted into charge material through sintering. Sinter is an agglomerated product of a size and strength suitable for blast furnace charging. The charge materials, consisting of suitable proportions of iron ore fines, blast furnace (BF) flue dust, mill scale, return sinter fines, limestone fines and coke breeze are mixed with controlled amounts of water and fed to a pug mill or to a balling drum. Here the mixture is ignited in order to cause surface melting and agglomeration of the mix.

In the open hearth (OH) furnace, steel is produced from a charge of scrap and hot metal mixed in varying proportions and melted. Only one company is still using the OH furnace to produce steel.

The basic oxygen furnace and the electric arc furnace accounted for the majority of steel production in 1985. In the basic oxygen process, pure oxygen is used to oxidize impurities in a charge composed of approximately 70% blast furnace metal and 30% scrap metal. The oxidation generates the required heat to melt all the scrap

charged. Lime is added to the vessel to form a slag that contains oxidized impurities from the hot metal and scrap.

The electric arc furnace is a refractory-lined steel cylinder with a bowl-shaped hearth and dome-shaped removable roof. Three carbon electrodes extend through holes in the roof to reach the charge in the furnace. In stainless steel production, the molten steel is transferred from the electric furnace to an Argon Oxygen Deoxidation (AOD) vessel similar to the basic oxygen furnace (BOF). Argon and oxygen and/or nitrogen are blown into the steel for preferential removal of carbon instead of oxidation of chromium (7).

Emission Sources and Controls. All of the materials generated in an integrated steel plant contain some manganese; consequently, blast furnaces, sinter plants, open hearths, basic oxygen furnaces, and electric arc furnaces are the main sources of manganese emissions.

Manganese-bearing emissions occur during storage and during the transfer of iron ore, sinter and pellets to the blast furnace. Emissions also occur during the tapping and transfer of metal and slag within the casthouse. Conditions known as "slips" can cause emissions from the emergency pressure-release valves on top of the furnace (7). Primary emission control devices on the furnace are usually wet scrubbers with secondary cleaning being provided by electrostatic precipitators.

In the sintering process emissions occur from the windbox exhaust, the discharge (sinter crusher and hot screen), the cooler and the cold screens. Mechanical collectors are typically used for product recovery and initial cleaning of windbox exhaust. Secondary collectors may be electrostatic precipitators (ESPs), fabric filters, scrubbers and gravel bed filters (16).

Sources of fugitive emissions from open hearth furnaces include charging, leakage from the furnace, tapping and slag drainage. Controls for fugitive emissions are limited. Emissions from OH furnaces are generally controlled with ESPs or wet scrubbers.

The primary emissions from basic oxygen furnaces are controlled by venturi scrubbers and electrostatic precipitators. Emissions also occur during the transfer of hot metal from the ladle cars to the ladles, the charging of scrap and hot metal to the BOF vessel, slag dumping and tapping of the steel. Secondary controls used to control the charging and tapping emissions may evacuate emissions to a separate fabric filter or to the primary emission control system.

Electric arc furnace emissions occur during periods when the furnace roof is closed (process) and when the roof is open (fugitive). Process emissions consist of

metallic and mineral oxide particulate as well as some carbon monoxide and hydrocarbons. Charging emissions may contain particulate, carbon monoxide, hydrocarbon vapours, and soot. Fabric filters are the most widely used control devices (17).

Emissions. Emissions have been estimated based on published emission factors (Table 4). Calculations of manganese emission factors are based on the elemental Mn content of the particulate emissions even though most of the manganese emissions are in the form of oxides. It was assumed that the Mn content from the hot metal runners in the blast furnace operations was the same as the Mn content of the dust from the fabric filter controlling hot metal transfer. Further assumptions are noted in Table 4.

Based on the appropriate emission factors for each plant, furnace type and controls, and the production of iron and steel, total emissions for 1984 were estimated at 337 tonnes (7, 17, 18).

2.5 Iron and Steel Foundries

Scrap iron and steel are melted in different types of furnaces and cast in molds, usually made of sand. Cupola, electric induction, electric arc and reverberatory are the furnace types normally used. The cupola is the major furnace used in a gray iron foundry. It is typically a vertical, refractory-lined, steel shell, which is charged at the top with alternate layers of pig iron, coke and flux. The larger cupolas are water cooled. Air for combustion of coke is introduced at the bottom and the heat generated melts the charge. Hot blast cupolas use preheated air. Cupolas can be tapped either continuously or intermittently from a side tap hole at the bottom of the furnace.

Electric arc furnaces used in foundries are the same as those used in integrated steel plants. Induction furnaces are vertical refractory-lined cylinders surrounded by electrical coils energized with alternating current. The resulting fluctuating magnetic field heats and melts the metal. Induction furnaces remain closed except during charging, skimming and tapping operations. The basic melting process operations are:

1) furnace charging, in which metal, scrap, alloys, carbon and flux are added to the furnace;
2) melting;
3) backcharging;
4) refining;
5) slag removal; and by tapping into a ladle or directly into molds (Figure 3).

TABLE 4 MANGANESE EMISSION FACTORS FROM IRON AND STEEL PRODUCTION

Type of Operation	Source	Control Device	Product Emission Factor (kg/Mg)
Blast Furnace	Slips	- uncontrolled	0.1185/slip[a]
	Casthouse	- uncontrolled	0.0009[b]
		- runner covers	0.0009
Sintering	Windbox	- uncontrolled	0.067[c]
		- dry ESP	0.0096
		- wet ESP	0.001
		- scrubber	0.0028
		- cyclone	0.006
	Sinter Discharge	- uncontrolled	0.04
		- fabric filter	0.0006
		- orifice scrubber	0.0035
	Windbox and Discharge	- fabric filter	0.0018
Open Hearth Furnace	Melting and Refining	- uncontrolled	0.039[d]
		- ESP	0.0005
	Roof Monitor	- uncontrolled	0.0003
	Teeming	- uncontrolled	0.00013
		- side draft-hood to fabric filter	0.000003
Basic Oxygen Furnace	Top-blown BOF Melting and Refining	- uncontrolled	0.1425[e]
		- open hood to ESP	0.0065
		- open hood to scrubber	0.00034
	Charging	- at source and monitor	0.00371
	Tapping	- at source and monitor	0.00605
	Hot Metal Transfer	- at source and monitor	0.00027[f]
Electric Arc Furnace	Melting and Refining	- uncontrolled	0.665[g]
	Charging, Tapping and Slagging	- uncontrolled	0.0245
	Melting, Refining Charging, Tapping and Slagging	- uncontrolled	0.875
	Carbon Steel	- DEC plus charging hood to fabric filter	0.00075
	Alloy Steel	- uncontrolled	0.328[h]
		- fabric filter	0.0087

a Mn content of flue dust = 0.3%
b Mn content of slagrunner fumes = 0.2%; Mn content = 0.4% from hot metal
c Mn content of sinter = 1.2%
d Mn content of ESP dust = 0.37%; most of Mn emissions are in the form of oxides
e Mn content = 1% of the BOF dust and sludge
f Mn content = 0.26%; based on reladling baghouse dust analysis
g Mn content of EAF dust - carbon steel, 3.48%
h Mn content of EAF dust - low and medium alloy 5.76%.

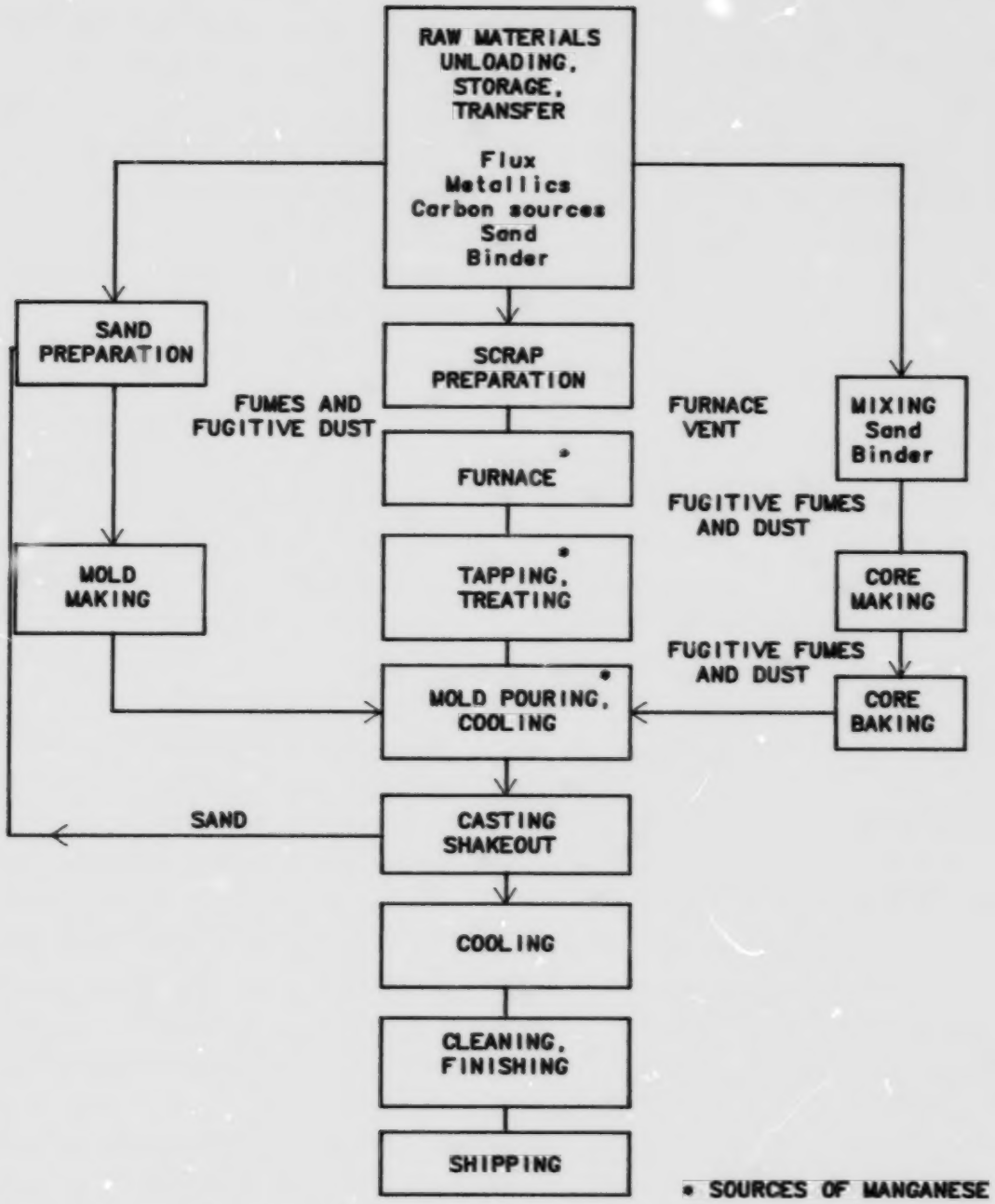


FIGURE 3 GENERALIZED FLOW DIAGRAM OF IRON/STEEL FOUNDRY (6)

Molten metal is then tapped into a holding unit or into a ladle for pouring into molds. Steel castings are usually cleaned by shot-blasting prior to finishing.

Emission Sources and Controls. Particulate emissions can occur during all of the operations mentioned. The highest concentration of furnace emissions occurs during charging, backcharging, alloying, slag removal and tapping operations. Emissions generated during the melting and refining operations are vented directly to collection and control systems, where they exist.

Emissions consist of metallic oxides, fumes, dust and gases. A large amount of particulate matter is also generated by non-melting operations such as shake-out, shot blasting and sand conditioning. The major emission source is the cupola furnace, with electric arc, induction and reverberatory furnaces emitting smaller amounts.

Emissions from cupolas are controlled by cyclones, fabric filters, wetcaps and scrubbers. Collector units such as baghouses and scrubbers are used in electric arc furnaces. Induction furnaces are usually uncontrolled (7). A variety of hoods, and ventilating and exhaust systems are also employed to capture exhaust foundry emissions.

Emissions. The emissions have been estimated for 1984 based on published emission factors (7, 20, 21) and available information on iron and steel foundries. The calculated emission factors for manganese, which are based on the Mn content in the particulate matter, are presented in Table 5.

Approximately 864 543 tonnes of iron castings and 131 365 tonnes of steel castings were produced in Canada in 1984 (19, 20, 21). Provincial emissions were estimated based on known emission controls, furnace types, and production figures (21, 22). Total manganese emissions for 1984 were estimated to be 40 tonnes.

2.6 Battery Manufacturing

Manganese dioxide is used as a depolarizer in the manufacture of manganese alkaline batteries. The cathode in these dry cells, is manganese dioxide (MnO_2) with about 10 to 30% carbon (by weight) added to improve conductivity. The collector for the cathode is usually either a carbon rod or a metal rod coated with carbon and the anode is usually the zinc can or zinc sheet. The electrolyte used is generally either a saturated solution of ammonium chloride (NH_4Cl), sodium hydroxide (NaOH) or potassium hydroxide (KOH).

Batteries that use a saturated solution of ammonium chloride as the electrolyte are known as Leclanché cells. The batteries that use NaOH or KOH as the

TABLE 5 MANGANESE EMISSION FACTORS FOR IRON AND STEEL FOUNDRIES

Source	Control Equipment	Emission Factor (kg/tonne of product)
Iron Foundries:		
Cupola	- uncontrolled	0.13
	- wet Cap	0.06
	- impingement scrubber	0.0375
	- high energy scrubber	0.006
	- fabric filter	0.0015
Electric Arc Furnace	- uncontrolled	0.075
	- fabric filter	0.00075
Induction Furnace	- uncontrolled	0.01125
Steel Foundries:		
Electric Arc Furnace	- uncontrolled	0.26
	- ESP	0.013
	- venturi scrubber	0.0065
	- fabric filter	0.0004
Induction	- uncontrolled	0.002

electrolyte are known as alkaline cells. Except for the electrolyte used, the MnO_2-zinc cell and the Leclanché cells are essentially the same, although the alkaline cells generally perform better.

Emission Sources and Controls. The Mn ore or synthetic oxides used in the manufacture of dry cell batteries are generally received in bags already ground to the required sizes. The bags are stored, covered with plastic covers and are manually dumped into storage hoppers. In the subsequent steps, the MnO_2 powder is combined with the electrolyte and the rest of the process is conducted under semi-wet conditions.

The only emission sources are at the points of initial handling of the Mn-Ore an MnO_2 powders. In the case of natural ores, grinding and screening may be done at these points, depending on the onsite facilities. These points are generally well controlled by the use of hoods evacuated to fabric filters.

Emissions. Manganese emissions from battery manufacturing have been estimated based on the amount of ore processed and the appropriate emission factors

shown in table 6 (1, 7). The assumptions made in deriving the emission factors are based on a 50% Mn content in the ore and a 63.2% Mn content in pure MnO_2.

In 1984, approximately 3306 tonnes of battery grade Mn ore (85+% MnO_2) were consumed in Canada (1). Total emissions for 1984 were estimated at 585 kg.

TABLE 6 MANGANESE EMISSION FACTORS IN BATTERY MANUFACTURING

Source	Control Equipment	Manganese Emission Factor (kg/tonne of material handled)
Ore Grinding	- uncontrolled	15.0
	- fabric filter	0.015
Screening	- uncontrolled	0.5
	- fabric filter	0.0005
Storage and Handling	- uncontrolled	2.2
	- fabric filter	0.0022

2.7 Cement Manufacturing

Two methods are used for cement manufacture. In the dry method, feed materials are sent to the process as dry solids. In the wet method, feed materials are mixed with water and sent to the process as a slurry. The raw materials used to make cement fall into four basic categories: lime, silica, alumina and iron. Approximately 1600 kg of dry raw materials are required to produce one tonne of cement (7). Regardless of the type of process used, the materials are proportioned, ground and blended before the primary cement production steps are begun.

In the dry process, the moisture content of the raw material is reduced to less than 1% either before or during the grinding operation. The dried materials are ground to a powder, blended to the prescribed proportion and fed directly into an inclined rotary kiln. In the wet process, the slurry formed by adding water to the original raw materials is blended, mixed, and adjusted to achieve the proper composition. This mixture is then fed to the kilns.

In the kilns slurry and dry raw materials are burned to form clinker, which is then blended with a small amount of gypsum, ground into fine powder and stored.

Emission Sources and Controls. Cement production is a potential source of manganese emissions because manganese can be a component of the raw materials and because manganese-containing fuels (coal and oil) are burned in the process kilns and dryers.

Manganese emissions consist largely of manganese containing particulate originating from the raw materials, and to a lesser extent from fuel combustion. The major source of emissions is the rotary kiln with lesser amounts being emitted from the grinding mills and the clinker cooler. In the initial grinding stage, emissions are higher at dry-process plants than at wet-process plants. The most common control devices used are electrostatic precipitators for kiln exhaust gases and baghouses for grinding operations.

Emissions. Few direct measurements of manganese emissions from cement plants have been made; however, total particulate emissions from each stage of the process have been reported and the manganese content of emissions has also been measured (7). Manganese emission factors were developed by multiplying particulate factors by the percentage of manganese in particulate emissions, which was 0.05% (Table 7) (7).

TABLE 7 MANGANESE EMISSION FACTORS FOR CEMENT PLANTS

Emission Source	Control	Mn Emission Factor (kg/kt of cement produced)
Dry Process Kilns	- uncontrolled	61
	- ESP	0.0105 to 0.0625
	- fabric filter	0.0065 to 0.062
Dryers and Grinders	- uncontrolled	24
Wet Process Kilns	- uncontrolled	57
	- ESP	0.01 to 0.071
		0.0245 to 0.066
Dryers and Grinders	- uncontrolled	8
Clinker Cooler	- fabric filter	0.0025 to 0.03
	- gravel bed	0.011 to 0.022
	- wet scrubber	0.011

In 1984, Canada produced approximately 9.2 x 10^6 tonnes of portland and masonry cement (23). Based on the emission factors, the appropriate control technologies and the production of cement, emissions were estimated at 7 tonnes for 1984.

2.8 Metallurgical Coke Manufacturing

Coke is formed by subjecting low sulphur, low ash coals to indirect heating in long, thin ovens called batteries for 14.5 to 17 hours. The heat drives off the volatile constituents of coal such as benzene and napthalene. Most of the volatile constituents are condensed and recovered as by-products and gas. The hot residue, known as coke, is water quenched and dried.

In 1984, Canada consumed 6.5 million tonnes of metallurgical coal and produced 4.9 million tonnes of coke (24). About 95% of the coke produced in Canada is manufactured via the by-product process.

Emission Sources and Controls. Emissions from coke making are attributable to handling, crushing and blending of coals, charging of coal in incandescent ovens, quenching of hot coke and handling and screening of coke. It is assumed though that most of the manganese contained in coal is volatilized during coking and removed where they exist, in the scrubbing/cooling towers. Therefore, manganese emissions to the atmosphere mainly occur during coal handling operations.

Emissions. Several assumptions have been made in estimating emissions. Since the coal handling operations are low-temperature processes, the content of the particulate emissions should be similar to that of coal. It has been reported (25) that approximately 0.75 kg of particulates are emitted to the atmosphere per tonne of coke produced and the manganese content of appalachian coals range from 5-55 ppm (7). Total emissions from coke manufacturing in 1984 are estimated at less than one tonne.

2.9 Welding Rods

Some welding rods and coatings contain manganese. Aluminum welding rods contain about 1.5% manganese and coatings of other rods contain about 10% manganese. Manganese is added to aluminum welding rods as a general purpose alloy.

To make aluminum welding rods, aluminum-rich alloy ingot containing the manganese is added to a charge of aluminum and alloy scrap in a reverberatory furnace (at 760°C). After melting, the material flows to a trough and is tapped and poured into ingots. The ingots are cooled, and then reheated and rolled in a blooming mill. The product is sent to a rod mill and finished by forging, swaging or draw benching.

Emissions occur during the melting operation that produces the core and also from the drying and baking of the fluxes on the rods.

Information on the quantity of manganese consumed in welding rod production was not available. However, emissions were estimated at less than one tonne based on industry controls, an uncontrolled emission factor of 8 kg/tonne of Mn processed, production of welding rods and proration of manganese used in welding rods in the United States (26).

2.10 Nonferrous Alloy Industry

Manganese is alloyed with nonferrous metals such as aluminum, magnesium, copper and zinc, and copper and nickel. Manganese is used to make ship propellers, as well as copper-based electrical resistance alloys. Bronze, produced from manganese alloyed with copper and zinc, contains up to 4% manganese. In smaller proportions it is added to corrosion-resisting aluminum alloys and to welding-rod coatings or flux cores (2). Nickel-aluminum bronzes containing 1.5% manganese are being used in some marine applications in place of manganese bronze.

In 1984, approximately 45% of the Mn metal imports (1355 tonnes) were consumed by the nonferrous alloy industries, primarily the aluminum alloy producers (1). Emissions of manganese from the nonferrous alloy industry were estimated at less than one tonne for 1984. This figure was derived based on an uncontrolled emission factor of 6 kg/tonne of Mn processed and the appropriate emission controls in the aluminum industry (26).

2.11 Miscellaneous Sources

2.11.1 Manganese Metal. Emissions of manganese during the production of manganese metal result from the handling, grinding, and roasting of the Mn ore. Since all the manganese metal consumed in Canada is imported (1) and the production of Mn metals is zero, no emissions of manganese are attributable to this industry.

2.11.2 Chemicals. Manganese ore, mainly the dioxide form is used in the chemical industry as an oxidizing agent in the production of hydroquinone, potassium permanganate, manganese sulphate, manganese chloride, manganese oxides and others (26). Emissions do result from these industries; however, Statistics Canada and Energy, Mines and Resources do not report the manufacture of any manganese chemicals in Canada (2, 27, 28). Emissions for chemical production, therefore, are estimated to be zero.

2.11.3 Others. Manganese and its compounds are also used in the production of fertilizers, animal and poultry feed, pharmaceuticals, brits, glass, ceramics, colouring effects to face bricks, paint driers, oxidants and ferrites used in magnets. These chemicals are also employed in air pollution control and in water treatment (26). No data were available on the use of these chemicals in Canada. Emissions from their use have been estimated where information was available.

3 EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION - STATIONARY SOURCES

3.1 Power Generation

In 1985, electricity generated by coal-fired stations accounted for 54.6% of total thermal generation; oil-fired, 4.9%; natural gas, 1.3%; and nuclear, 39.2%. Hydro-powered generation accounted for 67.1% of the total generation of 446 413 GWh (29).

Two basic systems are used to generate thermal power from fossil fuels: steam generation and internal combustion (gas turbine and reciprocating engines). Steam turbine boilers are fired with coal, heavy fuel oil, crude oil or natural gas (initial steam may be raised by light fuel oil, natural gas, kerosene or diesel oil), whereas reciprocating engines use light oil, natural gas, a combination of both or diesel oil.

Emission Sources and Controls. Manganese emissions from combustion processes depend on the manganese content of the fuel fired, the distribution of manganese between boiler fly ash and bottom ash and the manganese content of the fine fly ash. Manganese is found only in light oils, heavy oils and coal (7).

Manganese concentrations in North American coals range from 3.8 to 526 ppm (30, 31). Manganese concentrations in crude oil are much lower, ranging from 0.005 to 1.45 ppm and averaging 0.21 ppm for U.S. crude oils (26). The manganese content in residual fuel oils averages about 0.16 ppm and 0.01 ppm for distillate oil (7).

The fate of trace elements from the combustion process can be classified by one of three categories:

1) approximately equal distribution between fly ash and bottom ash;
2) preferential distribution in the fly ash; and
3) discharge to the atmosphere primarily as vapours.

Generally, manganese emissions from coal combustion fall under Category 1; however, studies have shown Category 2 behaviour when cold-side precipitators are used (7). Manganese emissions from oil combustion generally fall into Category 2, primarily because little bottom ash is formed in the oil combustion process. The size distribution of manganese concentrations in the fly ash is an important consideration because this determines the efficiency of particulate capture.

All the large coal-fired generating stations are equipped with electrostatic precipitators for particulate control. Efficiencies range from 94.2% to 99%. Cyclones of 70% efficiency are used at some and one station uses a high efficiency fabric filter (32).

Emissions. Emissions from coal-fired stations were estimated based on the type and consumption of coal by the individual stations (33, 34), the manganese content associated with the type of coal consumed (35, 36, 37), actual source testing data and emissions from four Canadian power plants (38), and emission factors developed from the literature (7). A summary of emission factors for coal and oil fired utility boilers is given in Table 8. It should be noted that these emission factors are general and as such they may not apply to every station.

TABLE 8 EMISSION FACTORS FOR MANGANESE FROM COAL AND OIL COMBUSTION: UTILITY BOILERS

Fuel type	Furnace type	Control device	Manganese emission factor (pg/J)
Bituminous coal	- pulverized, dry-bottom	- electrostatic precipitator	41.3
		- scrubber	48.2
		- none	98.0
	- pulverized, wet-bottom	- electrostatic precipitator	33.5
	- cyclone	- electrostatic precipitator	26.1
		- scrubber	54.2
		- none	98.0
	- stoker	- multicyclones	47.3
Anthracite coal	- pulverized	- electrostatic precipitator	41.3
	- stoker	- multicyclones	47.3
Lignite coal	- pulverized, dry-bottom	- electrostatic precipitator	18.1
	- pulverized wet-bottom	- electrostatic precipitator	14.7
	- cyclone	- electrostatic precipitator	57.2
		- multicyclones	711
	- stoker	- multicyclones	47.3
Residual oil	- tangential	- electrostatic precipitator	2.2
		- none	11.0
	- wall	- electrostatic precipitator	2.2
		none	11.0

For oil-fired stations, emissions were based on the fuel consumed, the energy content of the fuel, the appropriate boiler type and the corresponding emission factor (32, 33). Manganese emissions from power generation in 1984 were estimated to be 14 tonnes.

3.2 Industrial Fuel Combustion

In 1984, approximately 1 615 000 tonnes of coal, 3 789 000 m^3 of heavy oil, and 685 000 m^3 of light oil were used for industrial purposes (33).

Manganese is present in emissions resulting from the combustion of fuels at industrial facilities. The types of fuels used that contain manganese and their corresponding emission factors are presented in Table 9. Based on these emission factors (7), the quantity of fuels consumed (34) and the appropriate energy content, manganese emissions for 1984 from fossil-fuel fired industrial boilers were estimated to be three tonnes.

TABLE 9 EMISSION FACTORS FOR MANGANESE FROM COAL AND OIL COMBUSTION: INDUSTRIAL BOILERS

Fuel Type	Furnace Type	Control Device	Manganese Emission Factor pg/J
Bituminous Coal	- pulverized	- multicyclones	29.4
		- scrubber	6.3
	- stoker	- multicyclones	47.3
Residual Oil	- tangential	- scrubber	1.3
		- none	6.5
	- wall	- scrubber	1.3
		- none	6.5
Light Oil		- none	.6

3.3 Commercial Fuel Combustion

Approximately 42 000 tonnes of coal, 753 000 m^3 of heavy oil, and 1 631 700 m^3 of light oil were used for commercial purposes in 1984 (33).

The most common fuels used in commercial establishments are heavy oil, light oil, diesel oil, kerosene and a small amount of coal. Of these only heavy oil, light oil and coal contain manganese (Table 10).

Emissions of manganese from commercial institutions for 1984 were estimated to be 340 kg, based on the amount of fuels consumed and the appropriate emission factors.

TABLE 10 EMISSION FACTORS FOR MANGANESE FROM COAL AND OIL COMBUSTION: COMMERCIAL BOILERS

Fuel Type	Furnace Type	Control Device	Mn Emission Factor (pg/J)
Bituminous Coal	stoker	none	111
Residual Oil	all	none	6.5
Distillate Oil	all	none	0.6

3.4 Residential Fuel Combustion

In Canada in 1984, approximately 152 000 tonnes of coal, 89 100 m^3 of heavy oil, and 4 893 000 m^3 of light oil were used by domestic dwellings (33).

Fuel consumption figures for heavy fuel oil, light fuel oil and coal (33) along with the appropriate emission factors found in the literature (7) were used to estimate emissions of manganese for 1984 at 3 tonnes. The emission factors presented in Table 11 are based on available information and should only be used as guidelines; emissions from specific sources may vary considerably. A breakdown by fuel type from fuel combustion at stationary sources is shown in Figure 4.

TABLE 11 EMISSION FACTORS FOR MANGANESE FROM COAL AND OIL COMBUSTION: RESIDENTIAL BOILERS

Fuel Type	Furnace Type	Control Device	Mn Emission Factor (pg/J)
Bituminous Coal	all	none	2150
Anthracite Coal	all	none	66.2
Lignite Coal	all	none	430
Distillate Oil	all	none	0.6
Heavy Oil	all	none	6.5

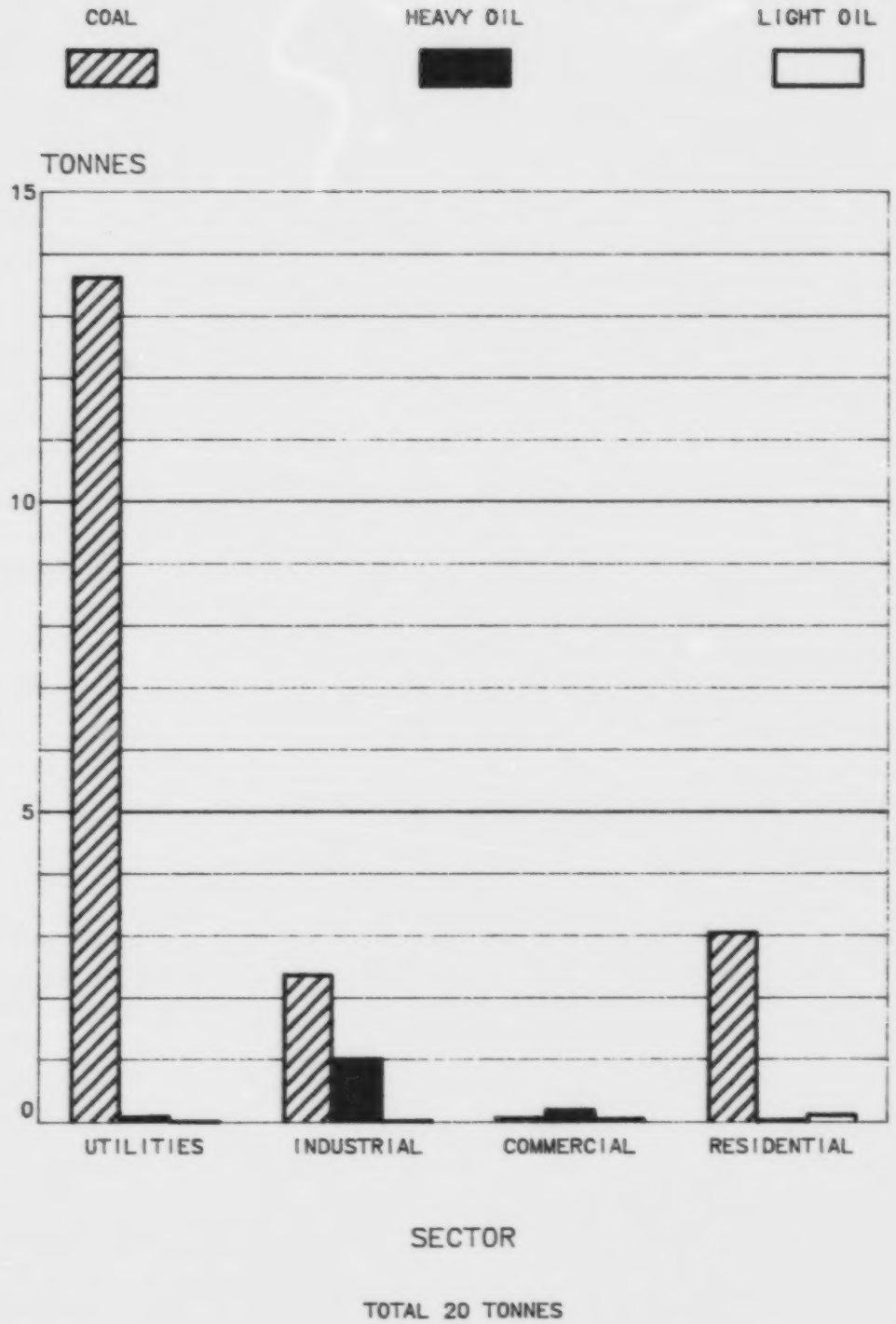


FIGURE 4 MANGANESE EMISSIONS BY FUEL TYPE FROM FUEL COMBUSTION AT STATIONARY SOURCES (1984)

4 EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION - TRANSPORTATION SOURCES

4.1 Motor Vehicles and Offroad Use of Gasoline

Emissions from all gasoline-powered vehicles driven on public roads, including automobiles, trucks, buses and motorcycles are covered in this section. Emissions of manganese from gasoline consumption by agricultural, construction and forestry equipment have also been considered.

Gasoline and diesel oil do not normally contain manganese. It is due to the addition of octane enhancers such as Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT), LP62, and LP46 that gasoline contains manganese. Manganese carbonyls are also used as smoke suppressants in diesel fuels, residual fuel oils and jet fuels.

In 1984, Canada imported additives equivalent to 866 tonnes of MMT (39). The physical properties of MMT and additives are given in Table 12.

4.1.1 Emission Sources and Controls. Most of the additives (about 99%) are burned along with the fuel and the manganese is converted to the oxide, Mn_3O_4(7, 40). Manganese in unburned and spilled fuel is rapidly converted to manganese oxides and carbonates (7).

Several studies have been made concerning the effects of MMT on emission control devices and emissions. The results of these studies are quite varied (41,42,43). A recent report (43), prepared by a working group of the Canadian General Standards Board Gasoline and Alternate Fuels Committee, in which numerous studies were examined, concludes that the presence of MMT in commercial gasolines has no detectable effect on carbon monoxide or nitrogen oxide emissions. Hydrocarbon (HC) emissions, however, should increase on average from 0.03 to 0.11 g/mile due to the presence of MMT.

The major conclusions in this report were based on two test programs: Coordinating Research Council (CRC) study (42) conducted on 63 vehicles in 1977 and 1978; and a 1984 Environment Canada study conducted on 16 Cadillacs equipped with oxidation catalysts in conjunction with three-way catalysts.

The results of the Environment Canada study indicated that these cars would not exceed the proposed hydrocarbon emission level of 0.25 g/km when test results were extrapolated to 80 500 km. Conclusions on hydrocarbon emission increase due to MMT in the gasoline could not be established, however, because no base-line data for similar vehicles operating on clear fuels are available.

TABLE 12 PHYSICAL PROPERTIES OF MMT AND ADDITIVES (39)

MMT ($CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$)	MMT	LP62	LP46
Weight % MMT	100	62	46
Weight % Solvent	-	38	54
Volume % MMT	100	50	34
Volume % Solvent	-	50	66
Manganese, wt % (minimum)	24.4	15.13	11.22
Colour	Orange	Orange	Orange
Form	Liquid	Liquid	Liquid
Density at 20°C	0.00138 kg/m^3	0.00111 kg/m^3	0.00702 kg/m^3
Freeze Point (initial)	-1°C	-22°C	-29°C
Flash Point (TCC)	96°C	52°C	48°C
Vapour Pressure at 0°C	5.87 Pa	198.65 Pa	261.31 Pa
Viscosity at 20°C	0.0052 Pa•s	0.0015 Pa•s	0.0012 Pa•s
g/L (elemental Mn/compound)	337	169	115
g/kg (elemental Mn/compound)	224	152	112

The CRC study also concluded that catalyst plugging and spark plug life were not affected by MMT.

On the basis of these results, the working group recommended that MMT be retained at current levels in Canadian unleaded gasoline (43).

4.1.2 **Emissions.** Data are not available on the actual percentage of manganese from MMT that is exhausted. Only about 0.1% of MMT is emitted unburned from the tail pipe (7). Most of the manganese is converted to Mn_3O_4. In Canada, the recommended limit for MMT additives in gasoline is 18 mg Mn/L for both leaded and unleaded fuels. Some provinces have adopted this level in their regulations (44). Based on a manganese content of 24.4% in MMT (45), the amount of MMT imported into Canada and conservatively assuming that all manganese is exhausted to the atmosphere, emissions of Mn for 1984 were estimated to be 211 tonnes. This estimate compares favourably with one made using gasoline sales data for 1984, (46) combined with measured quantities of manganese in leaded and unleaded gasolines (47, 48). Estimates of emissions from the combustion of MMT-containing gasolines for the past few years, are given in Section 7.

4.2 Aircraft

Aircraft considered in this section have the reciprocating (piston) engine commonly associated with small, light-weight aircraft.

Emissions of manganese were assumed to be zero since no manganese additives were reported in aviation gasoline. The quantities of manganese consumed in jet fuels are unknown and therefore emissions have not been estimated from this source.

4.3 Gasoline Outboard Motors

Emissions to the atmosphere from gasoline outboard motors were not estimated due to insufficient data. However, because the concentration of manganese in leaded gasoline is less than unleaded (48), the quantities of gasoline consumed by marine engines are a small fraction of the total gasoline consumed, and most exhaust from outboard engines is underwater, emissions are considered negligible.

5 EMISSIONS FROM WASTE INCINERATION

5.1 Municipal Refuse Incineration

Municipal incineration is a process that reduces the volume of solid waste by burning. Some incinerators are best suited for incineration of a waste with particular physical characteristics. Typical municipal refuse incinerators consist of either refractory-lined or water-walled combustion chambers with a grate upon which refuse is burned. The manganese-laden exhaust gases are commonly sent to a control device before being emitted to the atmosphere.

Emission Sources and Controls. Manganese emissions from municipal refuse are a function of:

1) the manganese concentration of the refuse;
2) the amount of manganese adsorbed on particulates or volatilized in the gas stream; and
3) the type of air pollution controls used (49).

The combustion temperature of the incinerator can influence the volatilization of the manganese species and increase emissions. The control systems used on municipal incinerators range from systems that simply reduce gas velocity in settling chambers to sophisticated electrostatic precipitators that remove up to 99% of all particulate matter (49).

Emissions. Emissions were estimated based on the quantity of refuse incinerated by each plant, an emission factor of 0.020 kg/t of waste for uncontrolled emissions (26), 0.005 kg/t of waste for controlled emissions (7) and in the case of the P.E.I. incinerator 0.0011 kg/t of waste (50).

In 1985, approximately 909 000 tonnes of refuse were disposed of in Canadian incinerators. Total manganese emissions from municipal refuse incineration in 1985 were estimated to be 5 tonnes.

5.2 Sewage Sludge Incineration

Sewage sludge is a by-product of sewage treatment processes. In the incineration process, sludge is freed of moisture prior to combustion and the temperature is elevated to the ignition point. Air and auxiliary fuel may be required to support and maintain combustion. The residual inorganic ash is then cooled and disposed of. Multiple-

hearth furnaces were used at three incineration facilities while fluidized bed incinerators were used at the remainder. The furnace is the major source of particulate emissions.

Emission Sources and Controls. As with municipal refuse incineration, manganese emissions from sewage sludge incineration are a function of the manganese concentration of the sludge, the amount of manganese adsorbed on particulate matter, or volatilized in the gas stream and the air pollution controls used. Concentrations of manganese in municipal sewage vary widely, depending on the sewered industrial population, the mixing of storm and sanitary sewage and the amount of infiltration of material other than sewage sludge (49).

Emissions. Trace amounts of manganese have been found in sewage sludge ranging from 100 to 8800 ppm (7). Based on the quantity of sludge incinerated, emissions were calculated using manganese emission factors given in Table 13.

In 1985, approximately 111 000 tonnes of sewage sludge were incinerated in Canada. Total manganese emissions from sewage sludge incineration in 1985 were estimated to be less than one tonne.

TABLE 13 EMISSION FACTORS FOR MANGANESE FROM MUNICIPAL REFUSE AND SEWAGE SLUDGE INCINERATORS

Incinerator Type	Control Device	Mn Emission Factor kg/t of waste incinerated
Municipal Refuse	- none	0.020
Municipal Refuse	- electrostatic precipitators	0.005
Sewage Sludge (multiple-hearth)	- wet scrubber	0.002
Sewage Sludge (fluidized bed)	- wet scrubber	0.0003

6 EMISSIONS FROM MISCELLANEOUS SOURCES

6.1 Gasoline Marketing

In addition to the inorganic emissions of manganese created by the combustion of gasoline containing MMT, organic manganese emissions may occur during the handling of gasoline. The evaporation of MMT and other manganese carbonyls, however, is probably not a source of significant manganese air emissions.

Commercial MMT is a liquid that solidifies at -1°C and has a boiling point of 233°C (7). The flash point is 96°C and the density is 1.38 g/mL. Typically, gasoline is 90% distilled at 167°C and the dry point is 209°C (51). Therefore, MMT is appreciably less volatile than gasoline.

Since no emission factors have been developed for emissions of manganese due to evaporation, emissions have not been estimated. Because of the low volatility of MMT in comparison with gasoline though, evaporative losses from fuel tanks are not considered a significant source of manganese emissions.

6.2 Pesticide Application

In 1985, approximately 1380 tonnes of Maneb and Mancozeb (manganese-containing pesticides) were sold in Canada. Both pesticides are used as fungicides and are very similar in chemical compositior. The only difference is that Mancozeb contains zinc and is a superior fungicide. Their main applications are in the control of specified fungal diseases on turf and vegetables including potatoes and tomatoes as well as the control of a variety of insects and fungal diseases on roses and flowers (52).

When considering the emissions resulting from the use of pesticides it is important to consider all the parameters that determine the percentage 'drift' (i,e., the amount of pesticide that escapes the target area). The factors that affect drift are droplet size of the liquid, wind speed, temperature, foliage, density, humidity, and operator skill.

Pesticide application is dependent upon chemical makeup and desired effect. Losses during aerial application range from 10% to 50% (53). In fruit tree spraying the air emission may be 50% early in the season when the leaves are small but as the leaf cover increases the drift decreases. Other types of application have a loss of about 10%.

Based on a 10% drift loss and a manganese concentration of approximately 20% in Mancozeb (52), emissions from pesticide application for 1985 are estimated to be 28 tonnes.

7 EMISSION TRENDS

The magnitude of manganese emissions depends mainly on three sectors: ferroalloy production, iron and steel production, and gasoline-powered motor vehicles. In 1984 these three sectors accounted for 92% of the total manganese emissions.

This report is the first published report on emissions of manganese in Canada. An earlier study (1972) was commissioned by Environment Canada for internal purposes; however, any comparisons with that study and this, should be made carefully. The 1972 estimates were made assuming no emission controls for either the ferroalloy or the iron and steel industries. Consequently, the emission estimates are several times greater than those given in this report. Emissions from gasoline-powered motor vehicles were estimated as negligible in 1972. It was not until 1976 that MMT first appeared in motor gasolines and 1977 that significant emissions occurred.

The general trend in emissions though, closely follows the activity in the ferroalloy and iron and steel industries, since together these industries accounted for 75% of the total emissions in 1984 and about 80% in 1985. Although the combustion of MMT-containing gasolines contributes a significant proportion of the total emissions of manganese, emissions from this sector have remained relatively constant throughout the 1980s. In fact, although emissions increased by 10 tonnes from 1984 to 1985, the contribution of this sector to the total declined from 17% to 14%.

Figure 5 illustrates the trend in emissions of manganese from the combustion of MMT containing gasolines. These are conservative estimates based on the assumption that all of the manganese contained in the fuel is emitted and on information provided by Ethyl Canada (46).

The maximum possible emissions of manganese from gasoline combustion are estimated to be 518 tonnes. This figure is based on 1985 gasoline production figures and a manganese content of 18 mg Mn/L of gasoline. This is the current limit set by the Canadian General Standards Board. However, emissions are unlikely to reach this level until leaded gasoline is phased out, since current levels of manganese average 3 mg/L and 13 mg/L in leaded and unleaded gasolines, respectively.

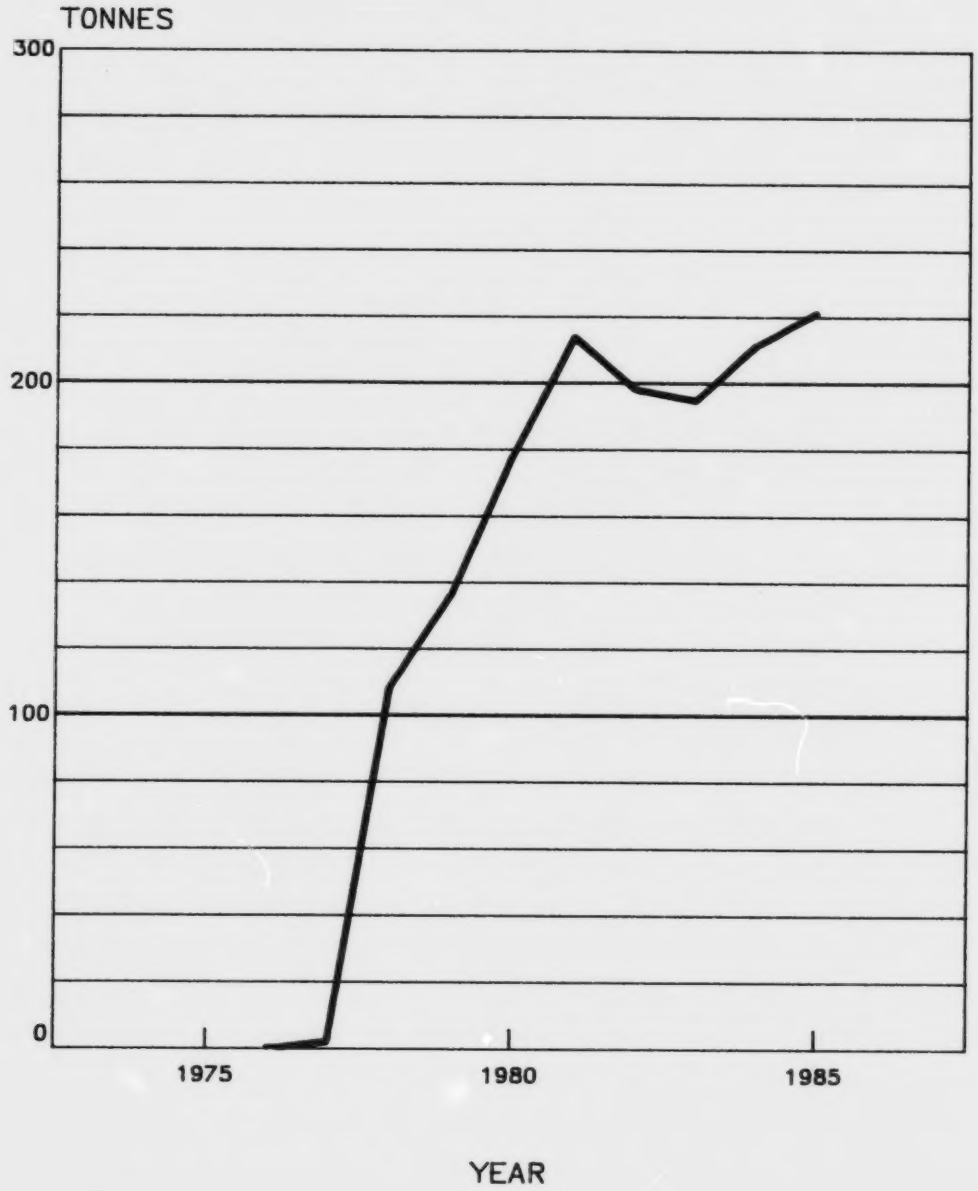


FIGURE 5 ESTIMATED EMISSIONS OF MANGANESE FROM GASOLINE COMBUSTION (1975-1985)

REFERENCES

1. Philips, D.R., Manganese, Canadian Minerals Yearbook 1985 Review and Outlook, EMR (1986).

2. EMR, Energy Mines and Resources Manganese, An Imported Mineral Commodity (1985).

3. WHO, World Health Organization, Manganese, Environmental Health Criteria 17, Geneva (1981).

4. NAS, National Academy of Sciences, Manganese, Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, Washington, D.C. (1973).

5. Anon., "Manganese", Van Nostrand's Scientific Encyclopedia, D. Van Nostrand Company (Canada Ltd.) (1983).

6. Anon., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, Vol. 4, John Wiley and Sons (1981.)

7. U.S. EPA, United States Environmental Protection Agency, Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Manganese, EPA-450 14-84-007h (September, 1985).

8. U.S. EPA, Health Assessment Document for Manganese, Final Report, EPA-600/8-83-013F (August, 1984).

9. Ferro Alloy Producers, pers. comm., (September, 1986).

10. U.S. EPA, A Review of Standard of Performance for New Stationary Sources, Ferroalloy Production Facilities, EPA-450/3-80-041 (December, 1980).

11. Environment Canada, Ferroalloy Production and Allied Industries Questionnaire (1976).

12. Dealy, J.O. and A.M. Killin, Engineering and Cost Study of the Ferroalloy Industry, EPA-450/2-74-008 (May, 1974).

13. McCuthcheon, W.J., Copper, Canadian Minerals Yearbook 1985, Review and Outlook, Energy, Mines and Resources (1986).

14. Telewiak, R.G., Nickel, Canadian Minerals Yearbook 1985, Review and Outlook, Energy Mines and Resources (1986).

15. McInnis, R., Iron and Steel, Canadian Minerals Yearbook 1985, Review and Outlook, Energy, Mines and Resources (1986).

16. U.S. EPA, United States Environmental Protection Agency, Control Techniques for Particulate Emissions from Stationary Sources, Vol. 2, EPA-450/3-81 (September, 1982).

17. Canadian Steel Industry, pers. comm. (1986).

18. Anon., World Steel Industry Data Handbook, 33 Metal Producing, Volume 5, McGraw Hill, New York (1982).

19. Warda,R.D., Energy Mines and Resources, pers. comm. (October, 1986).

20. Ferrous Foundries Division, Statistics Canada, pers. comm. (1986).

21. Reade, J. Canadian Foundry Association, pers. comm. (1986).

22. Warda, R.P. and R.K. Bahr, Sampling and Characterization of Cupola Emissions, Energy, Mines and Resources Canada (July, 1973).

23. Stonehouse, D.H., Cement 1985, Canadian Minerals Yearbook Review and Outlook Energy, Mines and Resources (1986).

24. Aylsworth, J.A., Coal and Coke, Canadian Minerals Yearbook. Review and Outlook, Energy, Mines and Resources Canada (1986).

25. Choquette, P.J., Air Pollution Emissions and Control Technology, Metallurgical Coke Manufacturing Industry, Environment Canada, Report EPS 3-AP-74-6 (Nov, 1974).

26. Anderson, D., Emission Factors for Trace Substances, EPA-450/2-73-001 (1973).

27. Statistics Canada, Miscellaneous Chemical Industries 46-216 (1983).

28. Statistics Canada, Manufacturer of Industrial Chemicals 46-219 (1980).

29. Canadian Electrical Association, Electricity 86 (1986).

30. Edwards, L.O., et al., Trace Metals and Stationary Conventional Combustion Processes, Vol. 1, EPA 600/7-80-155a (August, 1980).

31. Environment Canada, Coal Study (draft) December, 1980.

32. Teknekron Research Inc., A Study to Ascertain the Increase in Electric Power Prices Due to Implementing Controls to Reduce Acid Rain Pollutants from Thermal Power Stations, Attachment 13 (June, 1981).

33. Statistics Canada, Quarterly Report on Energy Supply-Demand in Canada 57-003 (1984).

34. Energy Mines and Resources Canada, Statistical Review of Coal in Canada (1984).

35. Environment Canada, Trace Elements in Canadian Coals, Air Pollution Control Directorate, Environmental Protection Service, Report EPS 3-AP-82-6 (August, 1982).

36. Ontario Hydro, Trace Element Content of Western Canadian Coals, Report No. 80-309-A (1980).

37. Ontario Hydro, Trace Element Content of American Coals, Report No. 77-156-k (1977).

38. Canadian Electrical Association, Characterization of Trace Constituents at Canadian Coal-fired Power Plants, Research Report Volume 1 (1985).

39. Spence, A.E., Ethyl Canada Inc., pers. comm. (1986).

40. Ter Haar, G.L., et al., "Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl As an Antikock, Composition and Fate of Manganese Exhaust Products," J. of Air Pollution Control Association, 25(8) : 858-60 (1975).

41. Furey, R.L. and J.C. Summers, "How MMT Causes Plugging of Monolithic Converters", SAE Report Conference, No. 780208-46 (1978).

42. CRC, Results of Coordinating Research Council MMT Field Test Program, SAE Technical Paper Series, 790706 (June, 1979).

43. Canadian General Standards Board, An Assessment of the Effect of MMT on Light-duty Vehicle Exhaust Emissions in the Canadian Environment, Working Group of the Canadian General Standards Board, Gasoline and Alternative Fuels Committee (April, 1986).

44. Canadian General Standards Board, Regulation Can. 2-3, 5-M79 (1979).

45. Ethyl Canada Inc., Antiknock Compound-MMT, Fact Sheet (1986).

46. Ethyl Canada Inc., Yearly Report of Gasoline Sales (1984).

47. National Research Council Canada, Properties of Regular and Super Unleaded Automotive Gasolines, NRC No. 17828 (1979).

48. National Research Council Canada, Properties of Regular Leaded Automotive Gasolines, NRC No. 19949 (1982).

49. Gerstle, R.W. and D.N. Albrinck, "Atmospheric Emissions of Metals from Sewage Sludge Incineration", Journal of Air Pollution Control Association, 32(11): 1119-1123 (1982).

50. Concord Scientific Corporation/Environment Canada, National Incinerator Testing and Evaluation Program (NITEP) PEI Testing Program, Vol. 4, Detailed Results IP-44 (June 1985).

51. Lane, J.C., "Gasoline and Other Motor Fuels", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, volume 11, John Wiley, New York (1981).

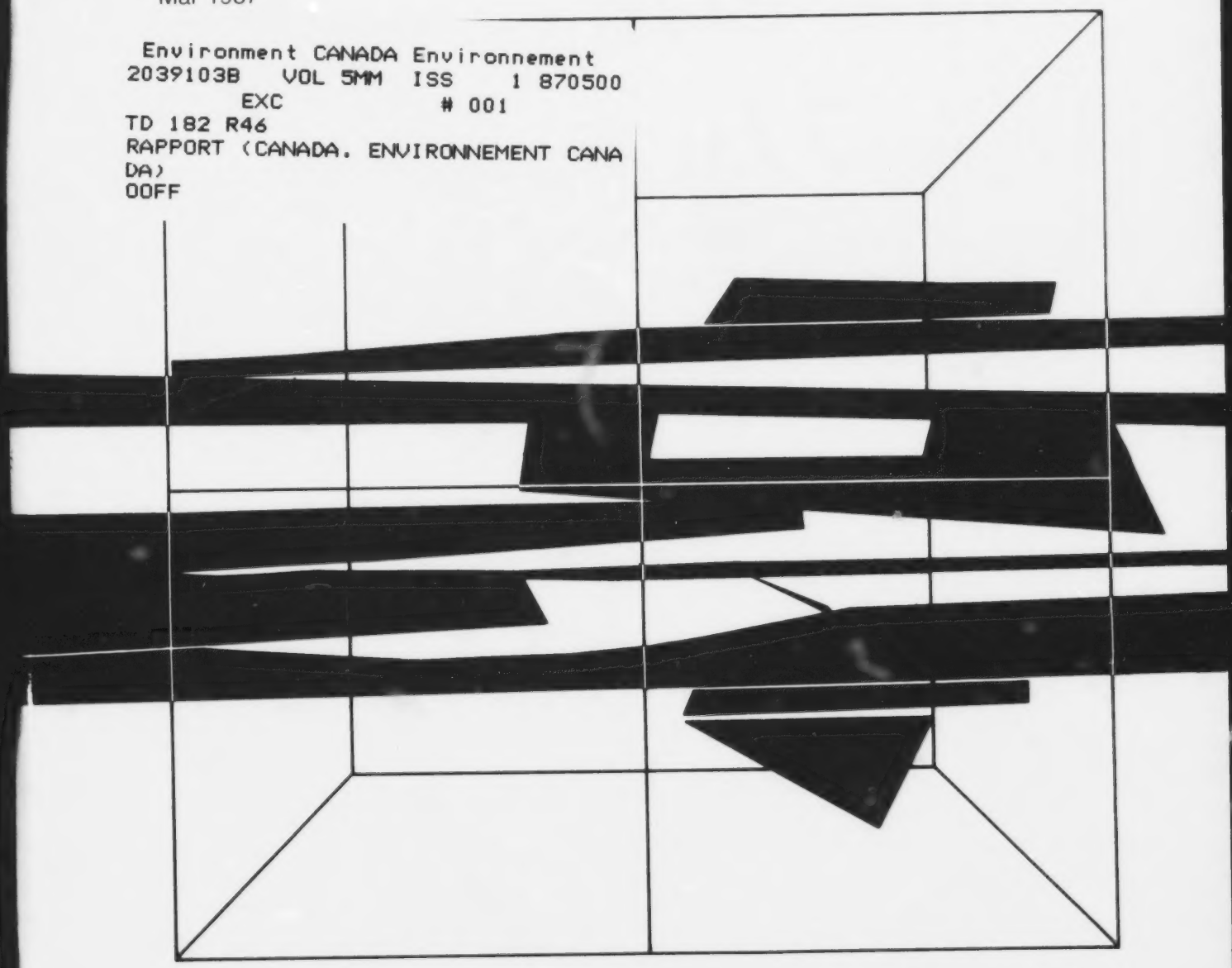
52. Agriculture Canada, 1984 Pesticides Registrant Survey, Maneb, Mancozeb (1984).

53. CHIBA, M., R.W. Fisher and D.C. Hernes, "Pesticide Pollution in Relation to Orchard Spray Application", proceedings of the International Conference on Identification of Environmental Pollutants, pp. 250-254 (1971).

Inventaire national des sources et des émissions de manganèse (1984)

Rapport SPE 5/MM/1
Mai 1987

Environment CANADA Environnement
2039103B VOL 5MM ISS 1 870500
EXC # 001
TD 182 R46
RAPPORT (CANADA. ENVIRONNEMENT CANADA)
OOFF

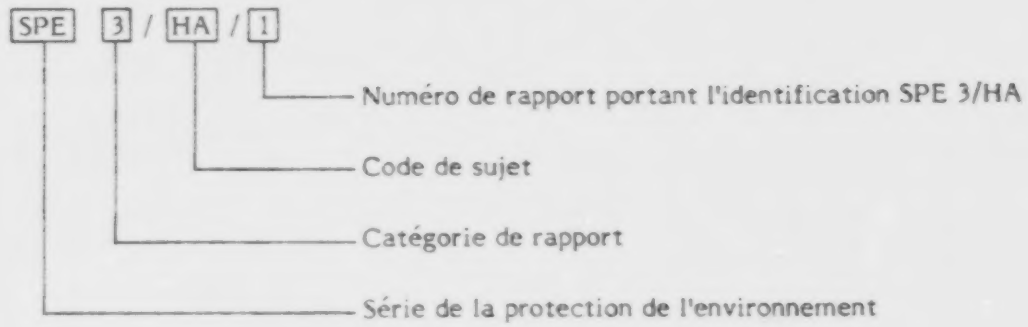


Environnement Canada Environment Canada

Canada

SÉRIE DE RAPPORTS DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Exemple de numérotage:



Catégories

1	Règlements/Lignes directrices/ Codes de procédure
2	Consultation publique: évaluation des problèmes, options de contrôle
3	Recherche et développement technologique
4	Revues de la documentation
5	Relevés
6	Évaluations des impacts sur l'environnement
7	Surveillance
8	Propositions, analyses et énoncés de principes généraux
9	Guides

Sujets

AG	Agriculture
AP	Polluants atmosphériques
AT	Toxicité aquatique
CC	Produits chimiques commerciaux
CE	Consommateurs et l'environnement
CI	Industries chimiques
FA	Activités fédérales
FP	Traitement des aliments
HA	Déchets dangereux
IC	Chimie inorganique
MA	Pollution marine
MM	Exploitation minière et traitement des minéraux
NR	Régions du Nord et rurales
PF	Papier et fibres
PG	Production de l'électricité
PN	Pétrole et gaz naturel
SF	Traitement de surface
SP	Déversements de pétrole et de produits chimiques
SRM	Méthode de référence normalisée
TS	Systèmes de transport
UP	Pollution urbaine

Sujets et codes additionels sont introduits au besoin. Une liste de rapports du SPE peut être obtenue en s'adressant aux Publications de la protection de l'environnement, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa (Ontario) K1A 0E7.

imprimé au Canada

INVENTAIRE NATIONAL DES SOURCES ET DES ÉMISSIONS DE MANGANÈSE (1984)

par

A.P. Jaques
Direction de l'analyse environnementale
Protection de l'environnement
Conservation et Protection
Environnement Canada

Rapport SPE 5/MM/1
Mai 1987

Publication
distribuée par la Section des publications
Conservation et Protection
Environnement Canada
Ottawa (Ontario)
K1A 0E7

Édition française de
National Inventory of Sources and Emissions of Manganese (1984)
préparée par le Module d'édition française

English copy available at the above mentioned address

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1987
N° de cat. En 49-7/5-1
ISBN 0-662-55168-0
IMPRIMERIE BEAUREGARD LIMITÉE

COMMENTAIRES DES LECTEURS

Les lecteurs désirant exprimer des commentaires au sujet du présent rapport sont priés de faire parvenir ces commentaires à:

M. A.P. Jaques
Direction de l'analyse environnementale
Direction générale de protection
Conservation et Protection
Environnement Canada
Ottawa, Ontario
K1A 0E7

RÉSUMÉ

Le présent rapport expose sommairement les évaluations qui ont été faites en ce qui concerne le tonnage de manganèse rejeté dans le milieu naturel en 1984 sous forme d'émissions dans l'atmosphère. Les émissions ont été classées par source, par secteur et par province. Les évaluations ont été faites en s'appuyant sur des résultats de mesures à la source, des facteurs d'émission et des valeurs de production. Pour 1984, les émissions anthropiques totales de manganèse ont été évaluées à 1 225 tonnes (dont 47 p. 100 attribuables à la production d'alliages manganésifères).

Un bref résumé des données relatives aux sources et aux utilisations du manganèse est inclus, ainsi qu'un aperçu des effets de ce polluant sur la santé. Les méthodes utilisées pour évaluer les émissions et la précision des données sont indiquées.

TABLE DES MATIÈRES

	Résumé	V
	Liste des figures	VIII
	Liste des tableaux	IX
	Sommaire	XI
1	**Introduction**	1
1.1	Sources et utilisations du manganèse	1
1.2	Manganèse et santé	5
1.3	Méthodologie	6
2	**Émissions d'origine industrielle**	7
2.1	Production d'alliages manganésifères	7
2.2	Production de formes primaires de cuivre et de nickel	11
2.3	Production de zinc primaire	12
2.4	Production de fer et d'acier de formes primaires	12
2.5	Fonderies de fer et aciéries	16
2.6	Fabrication de piles	18
2.7	Fabrication de ciment	20
2.8	Fabrication de coke métallurgique	22
2.9	Baguettes de soudage	22
2.10	Industrie des alliages non ferreux	23
2.11	Sources diverses	23
2.11.1	Manganèse	23
2.11.2	Produits chimiques	23
2.11.3	Autres	24
3	**Émissions dues à la consommation de combustibles - sources fixes**	25
3.1	Centrales thermiques	25
3.2	Consommation de combustibles dans l'industrie	27
3.3	Consommation de combustibles à des fins commerciales	28
3.4	Consommation de combustibles du secteur du logement	28
4	**Émissions dues à la consommation de combustibles - sources mobiles**	31
4.1	Consommation d'essence par les véhicules routiers et autre matériel roulant	31
4.1.1	Sources des émissions et moyens de lutte	31
4.1.2	Émissions	32
4.2	Aéronefs	33
4.3	Moteurs hors-bord à essence	33
5	**Émissions provenant de l'incinération de déchets**	34
5.1	Incinération de résidus urbains	34
5.2	Incinération de boues d'épuration	34
6	**Émissions de sources diverses**	36
6.1	Commercialisation de l'essence	36
6.2	Utilisation de pesticides	36
7	**Tendances des émissions**	38
	Références	40

LISTE DES FIGURES

S.1	Émissions de manganèse par province (1984)	XII
S.2	Émissions de manganèse par secteur (1984)	XII
1	Sources et utilisations du manganèse (1984)	2
2	Production de ferro-alliages comportant du manganèse par un four à arc	8
3	Diagramme des opérations successives dans une fonderie de fer ou une aciérie	17
4	Émissions de manganèse par type de combustible provenant de sources stationnaires de combustion (1984)	30
5	Évaluations des émissions de manganèse dues à la consommation d'essence (1975-1985)	39

LISTE DES TABLEAUX

S.1	Résumé des données des émissions de manganèse en 1984	XI
1	Propriétés physiques du manganèse	3
2	Formules et teneurs en manganèse de certains produits chimiques à base de manganèse	4
3	Facteurs d'émission de manganèse pour l'industrie des ferro-alliages	10
4	Facteurs d'émission de manganèse pour les fonderies de fer et les aciéries	15
5	Facteurs d'émission de manganèse pour les fonderies de fer et les aciéries	19
6	Facteurs d'émission de manganèse pour l'industrie de la fabrication des piles	20
7	Facteurs d'émission de manganèse pour les cimenteries	21
8	Facteurs d'émission de manganèse pour la combustion du charbon et du mazout dans les chaudières à vapeur	26
9	Facteurs d'émission de manganèse pour les chaudières industrielles au charbon et au mazout	27
10	Facteurs d'émission de manganèse pour les chaudières au charbon et au mazout du secteur commercial	28
11	Facteurs d'émission de manganèse pour les chaudières au charbon et au mazout du secteur du logement	29
12	Propriétés physiques du MMT et des additifs de ce type	32
13	Facteurs d'émission de manganèse pour les incinérateurs municipaux de résidus urbains et de boues d'épuration	35

SOMMAIRE

Le présent inventaire identifie les sources anthropiques de manganèse rejeté dans le milieu naturel sous forme d'émissions. Aux fins du présent rapport, les émissions sont définies comme des rejets de gaz ou de particules dans l'atmosphère.

Les émissions de manganèse au Canada en 1984 ont été évaluées et exprimées sous forme de manganèse élémentaire (tableau S.1). Les figures S.1 et S.2 présentent une répartition des émissions par province et par source.

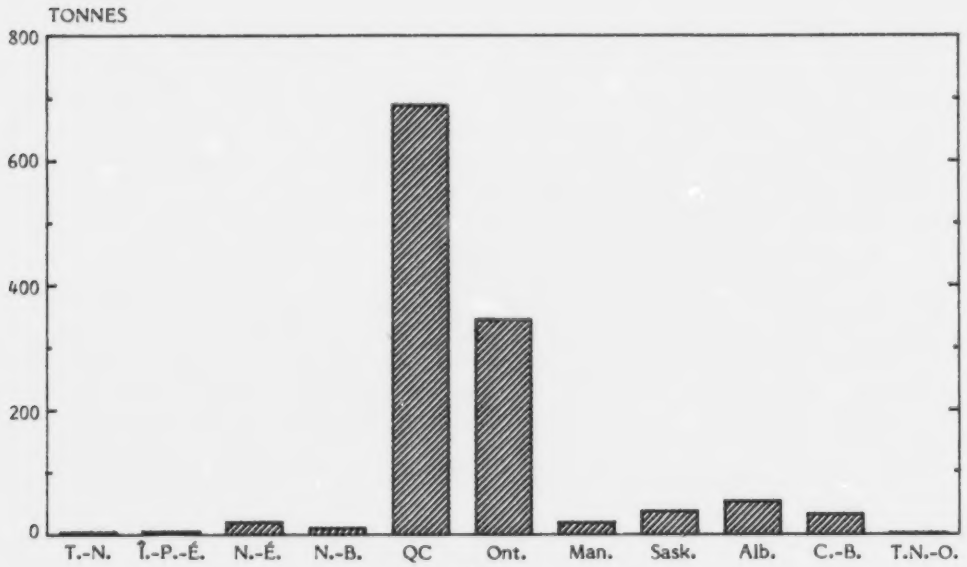
Les émissions anthropiques de manganèse en 1984 ont été évaluées à 1 225 tonnes. On a évalué les émissions dues à la production de ferromanganèse et de silicomanganèse à 576 tonnes, soit 47 p. 100 du total. Les émissions provenant de la production de fer et d'acier ont été évaluées à 337 tonnes (28 p. 100), celles des véhicules à moteur essence, à 211 tonnes (11 p. 100), celles des fonderies de fer et des aciéries, à 40 tonnes (3 p. 100). Des émissions provenant de diverses sources ont compté pour les 5 p. 100 restants.

La comparaison des données contenues dans le présent rapport avec celles d'années précédentes indique que les émissions provenant de la combustion de l'essence sont demeurées relativement constantes au cours des années 1980. Les émissions de l'industrie des métaux ferreux ont diminué de façon considérable depuis le début de 1970 grâce au rendement accru de l'équipement antipollution.

TABLEAU S.1 RÉSUMÉ DES DONNÉES DES ÉMISSIONS DE MANGANÈSE EN 1984 (TONNES)

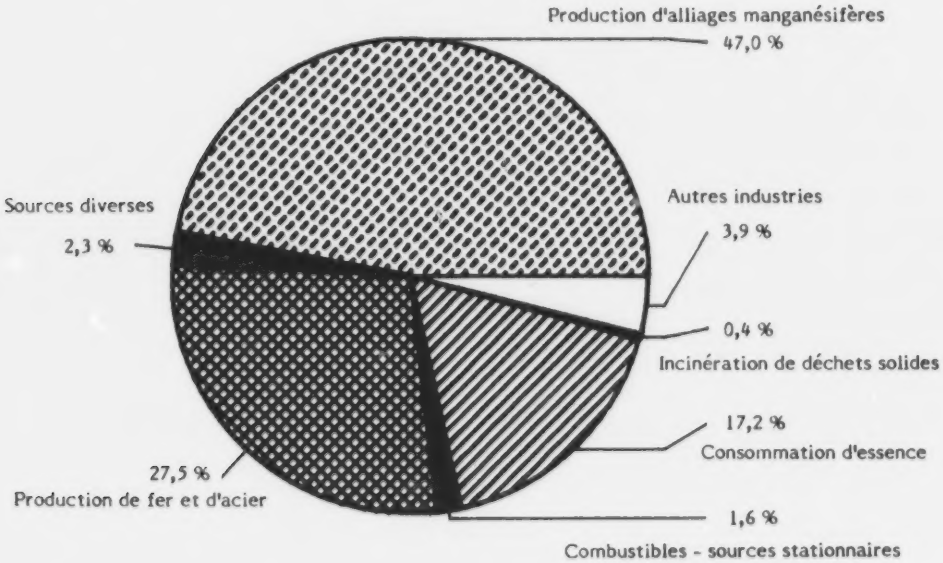
Secteur	T.-N.	Î.-P.-É.	N.-É.	N.-B.	QC	Ont.	Man.	Sask.	Alb.	C.-B.	T.N.-O.	Canada	% du total
Processus industriels													
Production d'alliages manganésifères					576							576	47,0
Production de cuivre et de nickel primaires		-			< 1	< 1	< 1			< 1		< 1	< 0,1
Production de zinc primaire					< 1	< 1	< 1			< 1		< 1	< 0,1
Production de fer et d'acier primaires			6		57	229	6	21	16	2		337	27,5
Fonderies de fer et aciéries		< 1	1	< 1	6	29	2	< 1	1	1		40	3,3
Fabrication de piles						< 1	< 1					1	0,1
Fabrication de ciment	< 1		< 1	< 1	4	1	< 1	< 1	1	< 1		7	0,6
Fabrication de coke métallurgique			< 1			< 1	< 1	< 1		< 1		< 1	< 0,1
Alliages non ferreux					< 1	< 1						< 1	< 0,1
Baguettes de soudage					< 1	< 1						< 1	< 0,1
Sources diverses	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	N/O	-
Combustibles - Sources stationnaires													
Production d'électricité	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4	< 1	4	5	< 1	< 1	14	1,2
Consommation par l'industrie	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	3	0,2
Consommation par le commerce	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 0,1
Consommation par l'habitation	< 1	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	3	0,2
Combustibles - Sources mobiles													
Véhicules à moteur essence	4	1	7	7	42	71	10	12	29	27	1	211	17,2
Incinération de déchets solides													
Incinération de résidus urbains		< 1			3	2				< 1		5	0,4
Incinération de boues d'épuration						< 1				< 1		< 1	< 0,1
Sources diverses													
Utilisation de pesticides[a]													2,3
Totaux[b]	4	1	17	7	588	338	20	37	53	31	1	1225	100

[a] La répartition est la suivante: Maritimes, 12; Ontario et Québec, 12; Ouest, 4.
[b] Les totaux par province ne comprennent pas l'utilisation de pesticides.
N/O: non obtenu.



TOTAL: 1225 TONNES

FIGURE S.1 ÉMISSIONS DE MANGANÈSE PAR PROVINCE (1984)



ÉMISSIONS TOTALES: 1225 TONNES

FIGURE S.2 ÉMISSIONS DE MANGANÈSE PAR SECTEUR (1984)

1 INTRODUCTION

Le but du présent rapport est d'identifier les sources anthropiques de manganèse émis dans l'atmosphère et d'évaluer la quantité de manganèse ainsi émis au Canada en 1984. L'information contenue dans le présent rapport provient de diverses sources, y compris de rapports publiés, de questionnaires et de communications personnelles auprès de l'industrie. On a évalué les émissions de 1985 quand les données nécessaires étaient accessibles.

Les nombreux processus et activités industriels qui entraînent des émissions considérables de manganèse ont été décrits pour faciliter la préparation d'inventaires futurs et aider à la compréhension des phénomènes en cause.

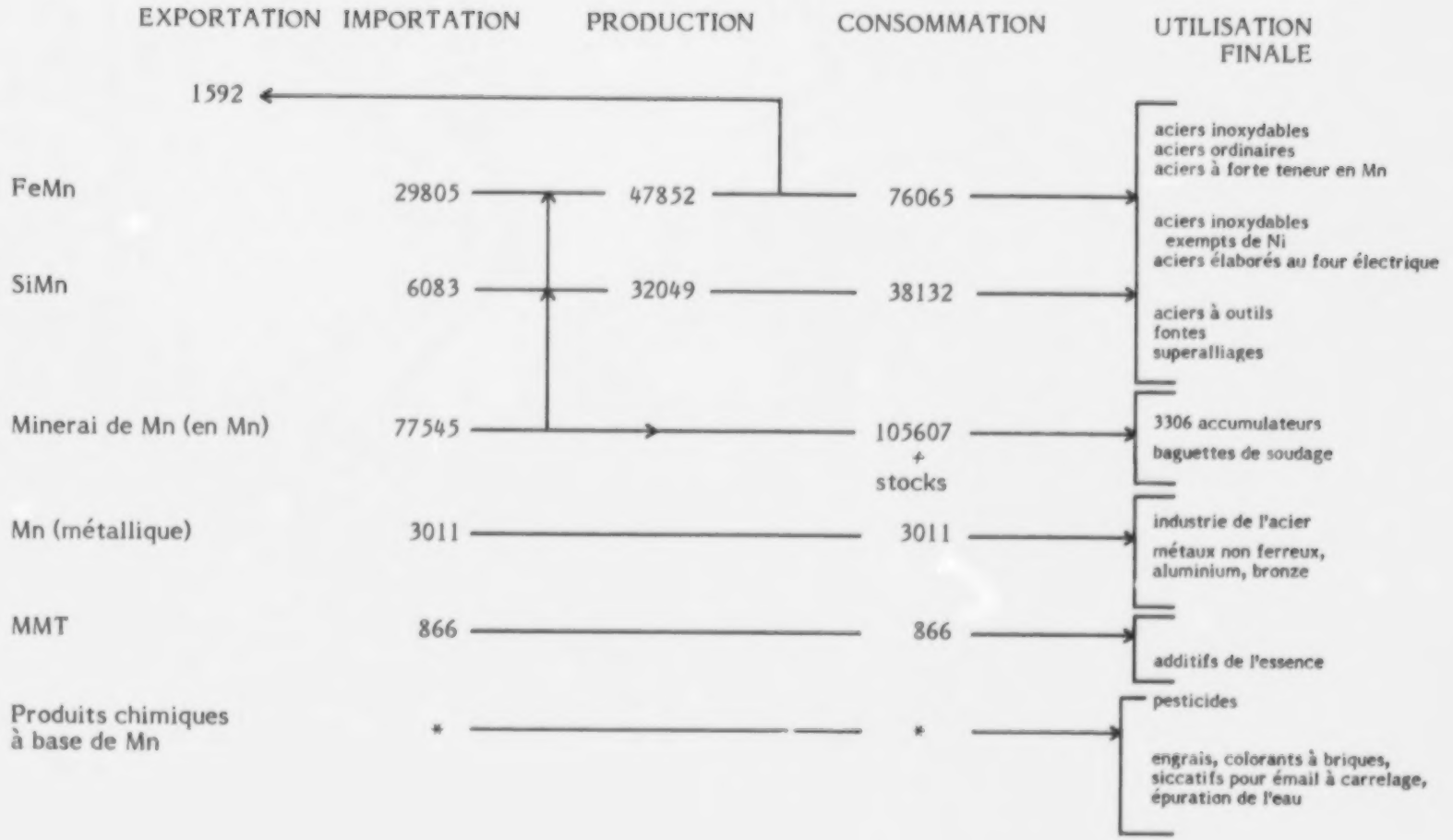
Bien que diverses formes de manganèse soient rejetées dans l'atmosphère, toutes les évaluations ont été exprimées en tonnes de manganèse élémentaire.

1.1 Sources et utilisations du manganèse

Le Canada ne produit pas de manganèse à partir de minerai parce que les gisements connus contiennent une quantité insuffisante de minerai de qualité adéquate; le pays dépend de l'importation pour la fabrication des produits contenant du manganèse. En 1984, le Canada a importé 77 545 tonnes de manganèse (en manganèse élémentaire) sous forme de minerai et de concentrés, 29 805 tonnes de ferromanganèse (FeMn) et 6083 tonnes de silicomanganèse (SiMn) (1). Seulement des produits de ferromanganèse et de silicomanganèse à forte teneur en carbone, ainsi qu'un petit nombre de produits chimiques secondaires à base de manganèse, sont fabriqués au Canada (2). La consommation de manganèse est indiquée à la figure 1.

Le manganèse est le douzième élément le plus abondant de l'écorce terrestre, mais on ne le retrouve pas sous forme élémentaire. Ses composés les plus abondants sont des oxydes, des sulfures, des carbonates et des silicates largement répandus dans les sols, les sédiments, les roches, l'eau et les composés biologiques. La concentration moyenne de manganèse dans l'écorce terrestre est d'environ 1000 ppm (3, 4, 5).

Le manganèse est un métal dur, cassant, blanc grisâtre. Bien qu'il précède le fer dans le tableau périodique, il n'est pas ferromagnétique comme le fer. (Certains de ses alliages et composés le sont.) Le tableau 1 présente les constantes et les propriétés physiques du manganèse (6, 7). Les valences les plus importantes du manganèse sont +2, +4 et +7, qu'on retrouve respectivement dans l'oxyde de manganèse (MnO), le dioxyde de manganèse (MnO_2) et le permanganate (MnO_4^-). Le tableau 2 présente certains composés du manganèse.



Remarque. - Quantités exprimées en tonnes.

* Données manquantes.

FIGURE 1 SOURCES ET UTILISATIONS DU MANGANÈSE (1984)

TABLEAU 1 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU MANGANÈSE (6, 7)

Propriété	Valeur
Nombre atomique	25
Poids atomique	54,938
Structure du crystal	cubique ou tétragonal
Valences	-3,1,2,3,4,5,6,7
Point de fusion	1244 ± 3 °C
Point d'ébullition	1962 °C
Densité relative	7,21 à 7,44
Chaleur spécifique à 25,2 °C	0,48 J/g
Coefficient linéaire d'expansion thermique, 0-100 °C	$22,8 \times 10^{-6}$/°C
Dureté, échelle de Moh	5
Compressibilité	$8,4 \times 10^{-7}$
Retrait à la solidification	1,7 %
Potentiel électrique standard	1,134
Susceptibilité magnétique	$1,21 \times 10^{-7}$ m^3/kg
Chaleur latente de fusion	244 J/g
Chaleur latente de vaporisation	4020 J/g
Solubilité	se décompose dans l'eau; soluble dans l'acide légèrement dilué

Les principales sources de pollution anthropique par le manganèse sont la fabrication de produits d'alliages d'acier et de fer. Parmi les autres sources, il y a la combustion d'additifs de l'essence, l'exploitation des mines de manganèse, la production et l'utilisation des engrais et des fongicides, ainsi que la production d'oxyde de manganèse synthétique et de piles sèches.

La principale utilité du manganèse réside dans la production de fer et d'acier. Cet élément est essentiel à la production d'à peu près tous les aciers et il est important pour la production des fontes. Le principal but de l'addition de manganèse à l'acier (à l'état de ferromanganèse) est d'annuler les effets néfastes du soufre par la formation de sulfure de manganèse (MnS). Il agit également comme désoxidant et il améliore les caractéristiques de résistance, de solidité, de dureté et d'aptitude à la trempe. Le silicomanganèse est utilisé comme matière première pour la production d'acier contenant

TABLEAU 2 FORMULES ET TENEURS EN MANGANÈSE DE CERTAINS PRODUITS CHIMIQUES À BASE DE MANGANÈSE (2)

		% de manganèse	Principales utilisations finales
Acétate de manganèse tétrahydraté	$Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$	25	- catalyseur d'oxydation
Borate de manganèse	MnB_4O_7		- siccatif pour encre, produit ignifugeant
Carbonate de manganèse	$MnCO_3$		- produit naturel ou intermédiaire pour la fabrication du chlorure de manganèse, de dioxyde de manganèse électrolytique et de manganèse métallique; verre et céramique, baguettes de soudage
Chlorure de manganèse	$MnCl_2$		- verre et céramique, autres produits chimiques
Éthylène-bisdithiocarbonate de manganèse	$(CH_2NHCa_2)2Mn$		- fongicide
Dioxyde de manganèse	MnO_2		- métallurgie du magnésium, verre et céramique, piles primaires
Gluconate de manganèse	$Mn(C_6H_{11}O_7)_2 \cdot 2H_2O$		- vitamines
Naphténate de manganèse			- additif et siccatif pour peintures
Oxyde de manganèse	MnO		- nourriture pour animaux, engrais, micronutriants, baguettes de soudage
Phosphate de manganèse	$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$		- antirouille
Sesquioxyde de manganèse	Mn_2O_3	69	- ferrites, semiconducteurs, thermistors et composantes électroniques
Sulfate de manganèse	$MnSO_4$	27 à 28	- micronutriants pour engrais, autres produits chimiques
Oxyde manganique	Mn_3O_4	70,6	- verre et céramique, baguettes de soudage, revêtement, flux décapants, composantes électroniques
Manganèse-tricarbonyle méthylcyclopentadiényle	$CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$		- additif antidétonant de l'essence
Permanganate de potassium	$KMnO_4$		- saccharine, agents oxydants, désinfectants, dispositif antipollution

du silicium et du manganèse. Les types les plus communs d'acier contiennent de 0,5 à 1 p. 100 de manganèse; toutefois, de nombreux aciers spéciaux en contiennent jusqu'à 10 p. 100.

Le manganèse est présent dans toutes les denrées alimentaires, habituellement à des concentrations inférieures à 5 mg/kg. Dans certains produits comme des céréales, les noix, les coquillages et crustacés, toutefois, les concentrations peuvent être très supérieures, dépassant parfois les 30 mg/kg (3). Dans les feuilles de thé, les concentrations peuvent s'élever à plusieurs centaines de mg/kg.

On a trouvé des quantités mesurables de manganèse dans presque tous les échantillons d'air contenant des particules en suspension. Les teneurs moyennes annuelles de l'air des villes ou des campagnes exemptes de grosses sources ponctuelles ont varié de 0,01 à 0,07 $\mu g/m^3$ (2). Toutefois, dans les zones voisines des installations industrielles où l'on traite du manganèse, les moyennes annuelles ont parfois dépassé 8 $\mu g/m^3$ (3). Environ 80 p. 100 du manganèse présent dans les particules en suspension est associé à des particules ayant un diamètre massique moyen équivalent de moins de 5 μm (particules comprises dans la plage inhalable) (3).

1.2 Manganèse et santé

Le manganèse est un élément essentiel aussi bien chez les animaux que chez les humains. Il est nécessaire pour la formation du tissu conjonctif et des os, pour la croissance, pour le métabolisme des hydrates de carbone et des lipides, pour le développement de l'oreille interne chez l'embryon et pour les fonctions reproductives (3). L'alimentation est la principale source d'absorption du manganèse pour l'homme et la quantité quotidienne nécessaire à un adulte est évaluée à 2-3 $\mu g/d$.

La dose journalière de manganèse inhalé par une personne dans une zone sans industrie rejetant du manganèse est inférieure à 2 $\mu g/d$. Dans les zones voisines des principales fonderies, la dose inhalée peut passer à 4-6 $\mu g/d$ et dans les zones voisines des industries de ferro- et de silicomanganèse, elle peut atteindre jusqu'à 10 $\mu g/d$, avec des maxima de 24 heures dépassant les 200 $\mu g/d$ (3).

Un document d'évaluation de la santé (8), préparé par la U.S. Environmental Protection Agency (EPA), résume les résultats de nombreuses études portant sur la toxicité du manganèse. Le lecteur est prié de consulter ce document et les commentaires du Environmental Health Committee (Science Advisory Board de l'EPA) pour de plus amples renseignements.

Il existe deux composés organiques du magnésium qui présentent une certaine importance du point de vue toxicologique: l'éthylène-bis-dithiocarbonate de manganèse

(Maneb) et les composés de type manganèse-tricarbonyle. Le Maneb est utilisé comme fongicide pour les récoltes de produits alimentaires. Toxicologiquement, la fraction manganèse est peu importante; c'est la portion organique qui est la plus inquiétante (3). Les composés de manganèse-tricarbonyle sont utilisés comme additifs de l'essence. Après la combustion, seulement une petite fraction du composé est libérée; elle subit une photodécomposition rapide, se transformant en oxydes de manganèse et en carbonates. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) a conclu que l'exposition aux composés de type manganèse-tricarbonyle constitue vraisemblablement un danger pour la santé en milieu de travail. Toutefois, l'exposition de la population en général aux composés parents restera très faible, pense-t-on. L'OMS recommande que des études épidémiologiques soient menées auprès des populations exposées à des concentrations moyennes annuelles de manganèse (dans l'air atmosphérique) dépassant 1 $\mu g/m^3$ (3).

1.3 Méthodologie

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour évaluer les émissions de manganèse. Les émissions ont été évaluées d'après des données fournies par des compagnies particulières, des études et des calculs effectués par Environnement Canada, ainsi que d'après des données de surveillance provenant de processus similaires et de facteurs d'émission signalés dans la documentation. Le facteur d'émission est une moyenne statistique du taux de rejet d'un polluant dans l'air atmosphérique par un processus. Il peut s'appliquer à une partie ou à l'ensemble du processus, avec ou sans dispositif de lutte contre les émissions.

Les sources d'où proviennent les facteurs d'émission utilisés dans le présent rapport ont été mentionnées. Parce que la plupart des facteurs d'émission ont été élaborés pour des matières qui contiennent du manganèse, les émissions de manganèse dépendent de la quantité de matière émise et de la teneur en manganèse de cette matière, qui peuvent faire varier beaucoup les évaluations. Par exemple, les évaluations pour la combustion du charbon dépendent du type et de la teneur en manganèse de ce charbon, qui peut varier de 6 à 240 ppm.

Pour la compilation de l'inventaire des émissions, des données précises sur la quantité et les caractéristiques des émissions de toutes les sources sont requises. Bien que la façon la plus précise de déterminer les caractéristiques des rejets soit une surveillance adaptée à chaque source au point de rejet, cette approche est peu pratique à cause du grand nombre et de la diversité des sources d'émission de manganèse. On s'est efforcé de faire en sorte que les données les plus précises et les plus récentes soient utilisées dans le présent rapport.

2 ÉMISSIONS D'ORIGINE INDUSTRIELLE

2.1 Production d'alliages manganésifères

En 1984, la consommation déclarée de qualités métallurgiques de minerai de Mn par les deux producteurs de ferromanganèse et de silicomanganèse a été de 222 205 tonnes (9). Comme il n'y a pas au Canada de producteur de minerai de manganèse, tout ce minerai a été importé (1). La production de ferromanganèse et de silicomanganèse en 1984 a atteint 47 852 tonnes et 32 049 tonnes respectivement (9).

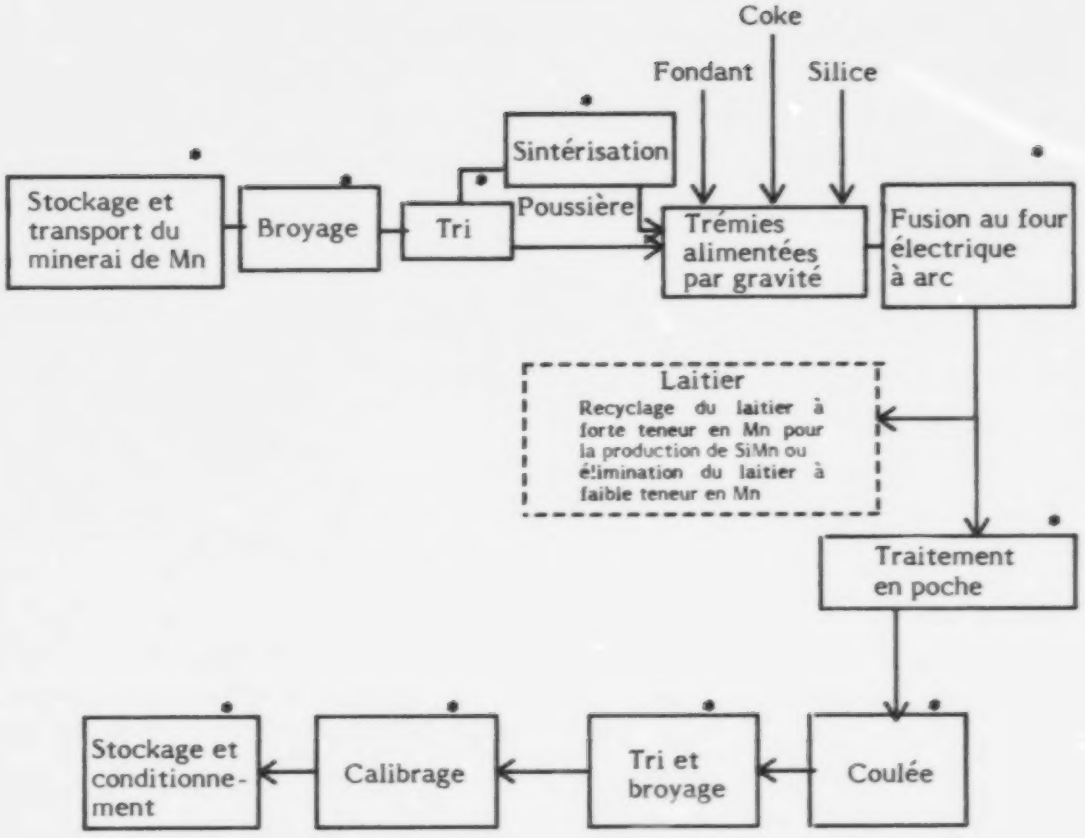
Description du procédé. Le ferromanganèse et le silicomanganèse sont produits soit dans un haut fourneau, soit dans un four électrique. Au Canada, tous les alliages ferreux de manganèse sont produits dans des fours (électriques) à arc, fermés ou ouverts (9).

Le four à arc immergé est constitué d'un foyer à paroi réfractaire et d'une enveloppe en acier refroidie à l'eau. Une réduction complète de l'oxyde est obtenue à haute température (2200 - 2760 °C). Un trou de coulée permet le drainage du métal et du laitier. Normalement, trois électrodes sont enfoncées de 1 à 1,5 mètre quand le minerai est traité. La charge est constituée de minerai de manganèse, de coke ou de charbon, de ferraille, de calcaire ou de quartz, mélangés dans des proportions adéquates.

Un courant triphasé passe à travers la charge d'une électrode à l'autre, et l'énergie électrique fond la charge. Le coke et les autres substances réductrices qui sont ajoutées dans le four réagissent avec l'oxygène des oxydes métalliques et produisent de l'oxyde de carbone, des particules et des fumées. Le laitier est refroidi à l'eau et traité. Si sa teneur en manganèse est élevée, il est broyé et recyclé pour la production de silicomanganèse; sinon, il est éliminé.

Étant donné que l'exploitation économique du procédé requiert une forte consommation d'énergie électrique, les usines sont habituellement situées près de sources d'électricité bon marché. Le four à arc immergé fonctionne généralement en continu, sauf pendant les périodes d'interruption du courant ou de pannes mécaniques.

Sources des émissions et moyens de lutte. Les sources possibles d'émission de manganèse provenant de la production d'alliages de fer et de manganèse produits au four à arc sont indiquées à la figure 2. Il se produit des émissions fugitives de manganèse pendant le broyage, le transfert et l'entassement des minerais de manganèse; l'action du vent sur les terrils provoque aussi des émissions fugitives. Les émissions provenant des opérations de manipulation sont constituées de particules contenant du Mn. On peut réduire les



* Source d'émission de manganèse

Source: EPA

FIGURE 2 PRODUCTION DE FERRO-ALLIAGES COMPORTANT DU MANGANÈSE PAR UN FOUR À ARC

émissions provenant des terrils en érigeant des barrières faisant obstacle au vent, en recouvrant les terrils de matière plastique ou en y pulvérisant de l'eau (7). On ignore dans quelle mesure ces moyens sont utilisés.

Le traitement des minerais de Mn et des autres matières brutes au four à arc est la principale source d'émission de particules contenant du Mn. Les fours à sole produisent les plus fortes émissions lorsque la grande ouverture entre le rebord du four et la hotte permet une très forte circulation d'air et de gaz à travers la charge, ce qui entraîne du Mn et des particules. Des dépoussiéreurs à couche filtrante sont utilisés pour capter les émissions de ce type de four. Des essais de ces systèmes d'épuration ont démontré un rendement d'élimination des matières particulaires totales supérieur à 99 p. 100 (10), bien que le rendement signalé pour ce type de four au Canada soit de 98 p. 100 (11).

Parce qu'il n'y aucune admission d'air dans les fours étanches, les volumes de gaz dirigés vers les dispositifs d'épuration ne représentent que 2 à 5 p. 100 de ceux des fours à sole. Des laveurs Venturi à forte chute de pression sont souvent utilisés pour ce type de four, avec un rendement pouvant atteindre 99 p. 100 d'après la documentation (11). Il y a des émissions supplémentaires de manganèse au cours des opérations de coulée et de finissage ainsi qu'au cours du broyage, du calibrage et du conditionnement des produits de ferro-alliages. Les émissions de ces opérations peuvent être épurées par des dépoussiéreurs à couche filtrante ou des laveurs (12).

Émissions. On a évalué les quantités émises en utilisant des facteurs d'émission publiés (tableau 3). Des évaluations des émissions fugitives ont été faites à partir d'équations de prévision élaborées pour les sources de poussières à ciel ouvert comme en comportent les fonderies et les aciéries (7). Plusieurs hypothèses ont été posées afin d'élaborer des facteurs appropriés d'émission. Il a été supposé que les facteurs d'émission de particules calculés pour la production générale de ferro-alliages s'appliquent à la production de ferro-alliages de Mn. Afin de dériver les facteurs d'émission de Mn à partir des facteurs d'émission de matières particulaires totales, il a été supposé que les minerais de Mn de qualité métallurgique contiennent en moyenne 45 p. 100 de Mn en poids. La proportion de Mn dans les ferro-alliages peut être comprise entre 75 et 90 p. 100 dans le cas du ferromanganèse et 63 à 68 p. 100 dans le cas du silicomanganèse. Les facteurs d'émission de Mn ont été obtenus en multipliant la valeur moyenne des émissions particulaires totales provenant du finissage et de la manipulation par 80 et 65 p. 100 pour le ferromanganèse et le silicomanganèse, respectivement.

TABLEAU 3 FACTEURS D'ÉMISSION DE MANGANÈSE POUR L'INDUSTRIE DES FERRO-ALLIAGES (7)

Source		Facteur d'émission de Mn	
Traitement du minerai brut		(kg/t de minerai traité)	
Arrivée et stockage du minerai de Mn		0,45	
Broyage et tri		0,45	
Pesée et alimentation		0,40	
Fusion dans un four à arc immergé			
Sans équipement antipollution	Type de four	(kg/t de produit)	
FeMn	À sole	6,6	
FeMn	Semi-étanche	2,6	
FeMn	Étanche	9,6	
Mn	S/O	5,7	
SiMn	S/O	23,2	
Avec équipement antipollution			
FeMn	À sole (dépoussiéreur à couche filtrante)	0,2	
FeMn	Semi-étanche (laveurs)	0,04	
FeMn	Étanche (laveurs)	0,0038*	
SiMn	À sole (dépoussiéreur à couche filtrante)	0,05*	
SiMn	Semi-étanche (laveurs)	0,016	
SiMn	Étanche (laveurs)	0,001*	
Finissage		FeMn	SiMn
Traitement en poche		3,75	3,0
Coulée		0,24	0,12
Broyage, concassage, calibrage		0,08	0,065

* Facteur d'émission en kg/MWh.
S/O: sans objet.

En se basant sur les valeurs de consommation et de production, en supposant l'existence de moyens de lutte adéquats et en utilisant les facteurs d'émission applicables, on a évalué à 576 tonnes le manganèse émis en 1984 par l'industrie des ferro-alliages (1,

7, 9). On a également évalué les émissions pour 1985; à cause de la production accrue, elles atteignent 900 tonnes.

2.2 Production de formes primaires de cuivre et de nickel

Il y avait six principales fonderies de cuivre au Canada en 1984, dont deux produisaient du nickel primaire. Une autre produisait le reste du nickel primaire. En 1984, 504 252 tonnes de cuivre récupérable et 173 725 tonnes de nickel ont été produites au Canada (13, 14).

Description du procédé. La première étape de l'élaboration du cuivre et du nickel est la concentration des minerais de sulfure pauvres par séparation magnétique et/ou par flottation. Les métaux principaux sont ensuite séparés du concentrat soit par grillage, par fusion, par conversion ou par affinage au feu ou encore par une des nouvelles techniques pyrométallurgiques.

Au cours du grillage des concentrats, environ la moitié du soufre est libéré sous forme de dioxyde de soufre et une partie du fer est oxydée. La charge est ensuite fondue, habituellement dans un four à réverbère, où se séparent le laitier de silicate de fer et la solution de sulfure fondue (matte). Les mattes sont converties par une série d'opérations chimiques en métaux bruts. Le cuivre ou le nickel brut est ensuite fondu comme anode pour le raffinage électrolytique.

Sources des émissions et moyens de lutte. Les principales sources des émissions atmosphériques des installations de production de cuivre et de nickel primaires sont les fours de grillage, les hauts fourneaux et les convertisseurs. Les émissions des fours anodiques ou d'opérations comme la manipulation du minerai sont relativement négligeables. Des électrofiltres sont utilisés pour capter les particules entraînées par les gaz du four, des hauts fourneaux et des convertisseurs. Des filtres à manches sont utilisés pour compléter l'épuration des gaz combinés du four à réverbère et du convertisseur.

Émissions. Il y a très peu de données sur les quantités de manganèse émis par les installations de production de cuivre et de nickel. Les réponses au questionnaire ont apporté certaines indications et des évaluations basées sur les quantités de particules émises ont été préparées.

À cause du manque de données, les quantités de manganèse émis par les installations de production de nickel et de cuivre n'ont pas été évaluées dans le présent rapport.

2.3 Production de zinc primaire

En 1984, 683 156 tonnes de zinc primaire ont été produites au Canada par quatre usines. Tout le zinc primaire du Canada est élaboré par le procédé électrolytique, selon lequel le concentrat est grillé pour éliminer le soufre et produire du zinc oxydé. Le minerai grillé est appelé calcinat et contient jusqu'à 3 p. 100 de soufre. La réduction et la récupération du zinc sont obtenues par extraction du calcinat par de l'acide sulfurique. La portion insoluble, qui contient du fer, est séparée de la portion soluble et contient jusqu'à 20 p. 100 de zinc sous forme de ferrite (procédé classique) et 3 p. 100 de zinc (procédé Jarosite). Du dioxyde de manganèse est ajouté au cours du processus d'extraction pour oxyder le fer. La solution est ensuite épurée et pompée dans des tours de refroidissement avant d'être acheminée vers les installations d'électrolyse où le zinc est déposé sous forme de cathodes. Les cathodes de zinc sont ensuite fondues en lingots.

Sources des émissions et moyens de lutte. Les principales sources d'émission sont les fours et les cellules électrolytiques. Toutes les compagnies, sauf une, ont des installations pour la production d'acide sulfurique à partir des gaz de grillage. En outre, avant d'entrer dans ces installations, les gaz sont épurés dans des cyclones, des électrofiltres et des laveurs acides qui retiennent les particules.

Émissions. L'information provenant des questionnaires indique que les teneurs en manganèse des minerais se situent entre 0, 10 et 0,22 p. 100 (11). Toutefois, on ne dispose pas d'information précise sur les pertes de manganèse au cours de l'élaboration du zinc primaire. Une étude récente effectuée aux États-Unis ne mentionne pas de perte de manganèse due à ce type de production (7).

À cause du manque de données précises, les quantités de manganèse émis par les installations de production de zinc primaire n'ont pas été évaluées et sont considérées comme faibles.

2.4 Production de fer et d'acier de formes primaires

Les procédés de fabrication du fer et de l'acier comprennent la production de coke, la production de fonte brute dans les hauts fourneaux, la production d'acier dans les fours à sole, les fours (électriques) à arc et les convertisseurs à oxygène, les opérations de laminage et de finissage. En 1984, l'industrie canadienne de l'acier a produit environ 14,6 millions de tonnes d'acier brut (13).

Le fer fondu destiné à la production de l'acier est obtenu par réduction du minerai de fer (Fe_2O_3 ou Fe_3O_4) en fer dans le haut fourneau. De l'air préchauffé est

introduit à grande vitesse et réagit avec le minerai de fer, le coke et la chaux. Le fer fondu est ensuite acheminé vers l'aciérie ou coulé en lingots. Les escarbilles et d'autres fines de minerai de fer du procédé sont converties par frittage en charge d'alimentation. Le sinter est un produit aggloméré dont la résistance et les dimensions sont adéquates pour servir de charge dans les hauts fourneaux. Les matières de charge, constituées de proportions adéquates de fines de minerai de fer, d'escarbilles de hauts fourneaux, de calamine de recuit, de fines de frittage de retour, de fines de calcaire et de poussier de coke, sont mélangées avec des quantités mesurées d'eau et acheminées vers un concasseur à cylindre ou un tambour à boulets. Alors, le mélange est chauffé jusqu'à la fusion superficielle et l'agglomération.

Dans le four à sole, l'acier est produit à partir d'une charge de ferraille et de métal chaud mélangés en proportions variables et fondus. Une seule compagnie utilise encore le four à sole pour produire de l'acier.

Le four à oxygène et le four à arc étaient les plus utilisés pour la production d'acier en 1985. Selon le procédé basique à l'oxygène, de l'oxygène pur oxyde les impuretés d'une charge composée d'environ 70 p. 100 de métal de haut fourneau et de 30 p. 100 de ferraille. L'oxydation produit la quantité requise de chaleur pour la fusion de toute la ferraille. On ajoute de la chaux dans le creuset pour former un laitier qui contient les impuretés oxydées du métal en fusion et de la ferraille.

Le four (électrique) à arc est un cylindre d'acier à garnissage réfractaire pourvu d'une sole en forme de bol et d'un couvercle enlevable en forme de dôme. Trois électrodes en carbone passant par des trous à travers le couvercle atteignent la charge du four. Pour la production d'acier inoxydable, l'acier en fusion est transféré du four électrique à une unité de désoxydation argon-oxygène semblable au four à oxygène. De l'argon, de l'oxygène et/ou de l'azote sont soufflés dans l'acier pour l'élimination préférentielle du carbone plutôt que pour l'oxydation du chrome (7).

Sources des émissions et moyens de lutte. Tous les matériaux produits dans une aciérie intégrée contiennent une certaine proportion de manganèse; par conséquent, les hauts fourneaux, les fours de sintérisation, les fours à sole, les fours à oxygène et les fours à arc sont les principales sources d'émission de manganèse.

Des émissions de manganèse se produisent au cours du stockage et pendant le transfert du minerai de fer, du sinter et des boulettes vers le haut fourneau. Il peut y avoir des émissions pendant la coulée et le transfert du métal et du laitier dans la salle de coulée. Certaines conditions peuvent entraîner des émissions des soupapes de sûreté

placées au sommet des fours (7). Les dépoussiéreurs primaires des fours sont habituellement des laveurs, les dépoussiéreurs secondaires étant des électrofiltres.

Au cours de la sintérisation, l'air s'échappant de la boîte à vent, les rejets (broyeurs à sinter et tamis chauds), le refroidisseur et les tamis froids constituent autant de sources d'émission. On utilise surtout des dépoussiéreurs mécaniques pour la récupération du produit et le dépoussiérage primaire de l'air s'échappant de la boîte à vent. Les dépoussiéreurs secondaires peuvent être des électrofiltres, des dépoussiéreurs à couche filtrante, des laveurs ou des filtres à gravier (16).

Les émissions fugitives des fours à sole sont attribuables, entre autres, au chargement, aux fuites du four, à la coulée du métal en fusion et au drainage du laitier. Les moyens de lutte contre les émissions fugitives sont limités. Les émissions des fours à sole sont généralement épurées par des électrofiltres ou des laveurs.

Les émissions primaires des fours à oxygène sont épurées par des laveurs Venturi et des électrofiltres. Des émissions surviennent également pendant le transfert de métal en fusion des chariots porte-poches aux poches de coulée, pendant le chargement de la ferraille et du métal en fusion dans le convertisseur à l'oxygène, pendant l'élimination du laitier et la coulée de l'acier. Des dispositifs secondaires de captage des émissions produites au cours des chargements et des coulées peuvent permettre de diriger ces émissions dans un dépoussiéreur à couche filtrante séparé ou dans le système primaire de dépoussiérage.

Les émissions du four à arc surviennent quand le couvercle du four est fermé (émissions du procédé) et quand il est ouvert (émissions fugitives). Les émissions du procédé sont constituées de particules métalliques et d'oxydes, ainsi que d'une certaine quantité de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures. Les émissions survenant au cours du chargement peuvent contenir des particules, de monoxyde de carbone, des vapeurs d'hydrocarbures et de la suie. Les dépoussiéreurs à couche filtrante sont les dispositifs antipollution les plus répandus (17).

Émissions. On a évalué les quantités de manganèse émis en se basant sur des facteurs d'émission publiés (tableau 4). Les calculs sont basés sur la teneur en Mn élémentaire des particules émises, bien que la plus grande partie des émissions de manganèse soit sous forme d'oxydes. On a supposé que la teneur en Mn des jets de coulée de métal en fusion des opérations des hauts fourneaux était la même que celle de la poussière des dépoussiéreurs à couche filtrante utilisés pour épurer les émissions du transfert du métal en fusion. D'autres hypothèses sont signalées dans le tableau 4.

TABLEAU 4 FACTEURS D'ÉMISSION DE MANGANÈSE POUR LES FONDERIES DE FER ET LES ACIÉRIES

Procédé	Source	Équipement antipollution	Facteur d'émission (kg de Mn/Mg de produit traité)
Haut fourneau	Rejets	- Aucun	0,1185/rejet[a]
	Halle de coulée	- Aucun	0,0009[b]
		- Couvre-jets de coulée	0,0009
Four de sintérisation	Boîte à vent	- Aucun	0,067[c]
		- Électrofiltre sec	0,0096
		- Électrofiltre humide	0,001
		- Laveur	0,0028
		- Cyclone	0,006
	Déchargement du sinter	- Aucun	0,04
		- Dépoussiéreur à couche filtrante	0,0006
		- Laveur à barbotage	0,0035
	Boîte à vent et échappement	- Dépoussiéreur à couche filtrante	0,0018
Four à sole	Fusion et affinage	- Aucun	0,039[d]
		- Électrofiltre	0,0005
	Monitor de voûte	- Aucun	0,0003
	Coulée	- Aucun	0,00013
		- De la hotte de tirage latéral à un dépoussiéreur à couche filtrante	0,000003
Four basique à oxygène	Tuyère supérieure	- Aucun	0,1425[e]
	Fusion et affinage	- De la hotte à l'électrofiltre	0,0065
		- De la hotte au laveur	0,00034
	Chargement	- À la source et au monitor	0,00371
	Coulée	- À la source et au monitor	0,00605
	Transfert du métal chaud	- À la source et au monitor	0,00027[f]
Four (électrique) à arc	Fusion et affinage	- Aucun	0,665[g]
	Chargement, coulée du métal en fusion et du laitier	- Aucun	0,0245
	Fusion, affinage, chargement, coulée du métal chaud et du laitier	- Aucun	0,875
	Acier au carbone	- Évacuation directe dans l'enveloppe et hotte au point de chargement reliée à un dépoussiéreur à couche filtrante	0,00075
	Acier allié	- Aucun	0,328[h]
		- Dépoussiéreur à couche filtrante	0,0087

a Teneur en Mn des escarbilles = 0,3 p. 100.
b Teneur en Mn des gaz dégagés par la rigole de laitier = 0,2 p. 100; teneur en Mn du métal chaud = 0,4 p. 100.
c Teneur en Mn du sinter = 1,2 p. 100.
d Teneur en Mn des poussières retenues par l'électrofiltre = 0,37 p. 100; la plus grande partie du Mn émis est sous forme d'oxydes.
e Teneur en Mn = 1 p. 100 des poussières et des résidus.
f Teneur en Mn = 0,26 p. 100; établie par analyse des poussières du filtre à manches pour le transvasement de la poche.
g Teneur en Mn des poussières de fabrication d'acier au carbone = 3,48 p. 100.
h Teneur en Mn des poussières de fabrication d'acier d'alliages faible et moyen = 5,76 p. 100.

En tenant compte du facteur d'émission approprié, du type de four, de l'équipement antipollution ainsi que de la production de fer et d'acier, on a évalué les émissions totales à 337 tonnes pour 1984 (7, 17, 18).

2.5 Fonderies de fer et aciéries

Le fer et la ferraille sont fondus dans des types de four différents et coulés dans des moules, habituellement de sable. Les types de four utilisés sont habituellement des fours électriques à cubilot, à induction, à arc (voltaïque) et des fours à réverbère. Le cubilot est le principal type de four utilisé pour la production de la fonte grise. Il est constitué d'ordinaire d'une enveloppe d'acier verticale à garnissage réfractaire; il est chargé par le haut de couches alternatives de fonte brute, de coke et de fondant. Les grands cubilots sont refroidis à l'eau. L'air pour la combustion du coke est introduit par le bas et la chaleur produite fait fondre la charge. Les cubilots à jet chaud utilisent de l'air réchauffé. Un cubilot peut couler le métal en continu ou de façon intermittente, à partir d'un trou de coulée latéral dans la partie inférieure.

Les fours à arc utilisés dans les fonderies sont les mêmes que dans les aciéries intégrées. Les fours à induction sont des cylindres verticaux à garnissage réfractaire, entourés de bobinages de fils électriques alimentés en courant alternatif. Les fluctuations résultant du champ magnétique chauffent et portent le métal au point de fusion. Les fours à induction sont complètement fermés, sauf pendant le chargement, l'écrémage et les coulées. Les opérations de base du processus de fusion sont les suivantes:

1) chargement du four (le métal, la ferraille, les alliages, le charbon et le fondant sont placés dans le four);
2) fusion;
3) rechargement;
4) affinage;
5) élimination du laitier et coulée dans la poche ou directement dans les moules (figure 3).

Le métal en fusion est coulé dans un réservoir de retenue ou dans une poche de coulée avant d'être coulé dans les moules. Les pièces coulées sont habituellement nettoyées par grenaillage, avant le finissage.

Sources des émissions et moyens de lutte. Toutes les opérations mentionnées peuvent donner lieu à des émissions de particules. Les plus fortes teneurs en particules sont observées pendant le chargement, le rechargement, l'alliage, l'élimination du laitier et la coulée de métal. Les émissions produites pendant la fusion et l'affinage sont dirigées directement dans les dispositifs de captage et d'épuration (s'il y en a).

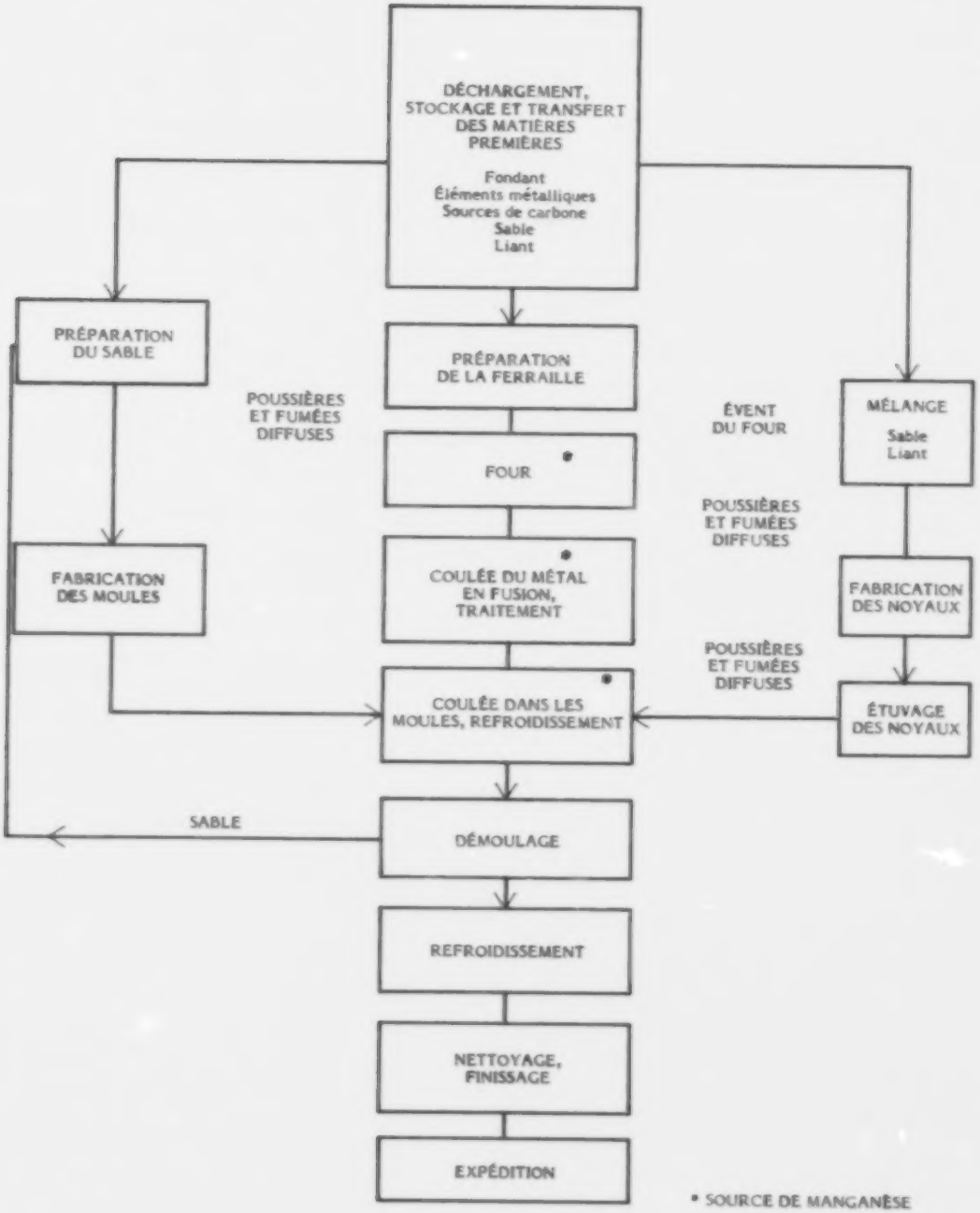


FIGURE 3 DIAGRAMME DES OPÉRATIONS SUCCESSIVES DANS UNE FONDERIE DE FER OU UNE ACIÉRIE (6)

Les émissions sont constituées d'oxydes métalliques, de fumée, de poussière et de gaz. Une grande quantité de particules provient également des opérations autres que la fusion, comme le démoulage, le grenaillage et le conditionnement du sable. La principale source d'émission est le cubilot; les fours à arc, à induction et à réverbère émettent de plus petites quantités.

Les émissions des cubilots sont épurées par des cyclones, des dépoussiéreurs à couche filtrante, des dépoussiéreurs à rideau d'eau et des laveurs. Les dépoussiéreurs comme les filtres à manches et les laveurs sont utilisés avec les fours à arc. Habituellement, les fours à arc ne comportent aucun dispositif antipollution (7). Une variété de hottes et de ventilateurs d'extraction sont aussi utilisés pour aspirer les émissions des fonderies.

Émissions. On a évalué la quantité d'émissions pour 1984 en se basant sur des facteurs d'émission publiés (7, 20, 21) ainsi que sur l'information accessible concernant les fonderies et les aciéries. Les facteurs d'émission calculés pour le manganèse sont basés sur les teneurs en Mn des particules (tableau 5).

Environ 864 543 tonnes de fonte et 131 365 tonnes d'acier en lingots ont été produites au Canada en 1984 (19, 20, 21). Les émissions provinciales ont été évaluées en tenant compte de l'équipement antipollution connu des types de fours et des valeurs de production (21, 22). Les émissions totales de manganèse ont été évaluées à 40 tonnes pour 1984.

2.6 Fabrication de piles

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme dépolarisant dans la fabrication des piles alcalines au manganèse. La cathode de ces piles sèches est faite de dioxyde de manganèse (MnO_2) auquel on ajoute de 10 à 30 p. 100 de carbone (en poids) pour améliorer la conductivité. Le collecteur pour la cathode est habituellement une tige de carbone ou une tige de métal à revêtement de carbone et l'anode est habituellement le contenant en zinc ou une feuille de zinc. L'électrolyte utilisé est habituellement une solution saturée de chlorure d'ammonium (NH_4Cl), d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH).

Les piles qui utilisent une solution saturée de chlorure d'ammonium comme électrolyte sont appelées piles de Leclanché, alors que celles qui utilisent le NaOH ou le KOH comme électrolyte sont appelées piles alcalines. Exception faite de l'électrolyte, les piles MnO_2-zinc et les piles de Leclanché sont identiques, bien que les piles alcalines aient une meilleure performance.

TABLEAU 5 FACTEURS D'ÉMISSION DE MANGANÈSE POUR LES FONDERIES DE FER ET LES ACIÉRIES

Source	Équipement antipollution	Facteur d'émission (kg de Mn/t de produit traité)
Fonderies de fer		
Cubilot	- Aucun	0,13
	- Dépoussiéreur à rideau d'eau	0,06
	- Laveur à impact	0,0375
	- Laveur à forte énergie	0,006
	- Dépoussiéreur à couche filtrante	0,0015
Four à arc	- Aucun	0,075
	- Dépoussiéreur à couche filtrante	0,00075
Four à induction	- Aucun	0,01125
Aciéries		
Four à arc	- Aucun	0,26
	- Électrofiltre	0,013
	- Laveur Venturi	0,0065
	- Dépoussiéreur à couche filtrante	0,0004
Four à induction	- Aucun	0,002

Sources des émissions et moyens de lutte. Le minerai de Mn ou les oxydes synthétiques utilisés dans la fabrication des piles sèches sont généralement reçus en sacs et broyés aux dimensions requises. Les sacs sont stockés, recouverts de toiles de plastique et leur contenu est déversé à la main dans les trémies de stockage. Au cours des étapes subséquentes, la poudre de MnO_2 est combinée à l'électrolyte, et le reste du processus se déroule dans des conditions semi-humides.

Les seules sources d'émission sont les postes de manipulation initiale des poudres de minerai de Mn et de MnO_2. Dans le cas des minerais naturels, le broyage et le tamisage peuvent être faits à ces endroits, tout dépendant des particularités de l'installation. Ces lieux sont généralement équipés de hottes qui tirent les émissions vers des dépoussiéreurs à couche filtrante.

Émissions. La quantité des émissions de manganèse dues à la fabrication des piles a été évaluée en se basant sur la quantité de minerai traité et sur les facteurs appropriés d'émission indiqués au tableau 6 (1,7). Les hypothèses utilisées pour calculer les facteurs d'émission sont basées sur un minerai à teneur en Mn de 50 p. 100 et sur une teneur en Mn de 63,2 p. 100 pour le MnO_2.

TABLEAU 6 FACTEURS D'ÉMISSION DE MANGANÈSE POUR L'INDUSTRIE DE LA FABRICATION DES PILES

Source	Équipement antipollution	Facteur d'émission (kg de Mn/t de matériau traité)
Broyage du minerai	- Aucun	15,0
	- Dépoussiéreur à couche filtrante	0,015
Tamisage	- Aucun	0,5
	- Dépoussiéreur à couche filtrante	0,0005
Stockage et manipulation	- Aucun	2,2
	- Dépoussiéreur à couche filtrante	0,0022

En 1984, environ 3306 tonnes de minerai de Mn de qualité pile (85 p. 100 ou plus de MnO_2) ont été consommées au Canada (1). La quantité de Mn émis a été évaluée à 585 kg.

2.7 Fabrication de ciment

Deux procédés sont utilisés pour la fabrication du ciment. Dans le procédé sec, les matières d'alimentation sont acheminées à l'état solide. Dans le procédé humide, les matières sont mélangées à de l'eau et acheminées à l'état de bouillie. Les matières premières utilisées pour fabriquer le ciment se divisent en quatre catégories de base: chaux, silice, alumine et fer. Environ 1600 kilos de matières premières sèches sont requis pour produire une tonne de ciment (7). Peu importe le procédé utilisé, les matières sont dosées, broyées et mélangées avant les étapes de production primaire du ciment.

Dans le procédé sec, la teneur en humidité des matières brutes est réduite à moins de 1 p. 100 avant ou pendant le broyage. Les matières sèches sont réduites en poudre, mélangées selon le dosage prescrit et acheminées directement dans un four rotatif (incliné). Dans le procédé humide, la bouillie formée par addition d'eau aux matières brutes initiales est mélangée jusqu'à l'obtention de la composition adéquate. Ce mélange est acheminé vers les fours de grillage.

Dans ces fours, la bouillie et les matières brutes sèches sont calcinées jusqu'à ce qu'elles forment un résidu, qui est ensuite mélangé avec une petite quantité de gypse, broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre fine et stocké.

Sources des émissions et moyens de lutte. La production de ciment est une source possible d'émission de manganèse parce que le manganèse est un constituant des

matières premières utilisées et parce que des combustibles contenant du manganèse (charbon et mazout) sont brûlés dans les fours de grillage et les séchoirs.

Les émissions de manganèse sont surtout constituées de particules provenant des matières premières et, dans une moindre mesure, des combustibles utilisés. La principale source des émissions est le four rotatif, alors que de plus petites quantités sont émises par les broyeurs et le refroidisseur des scories. Lors de l'étape initiale du broyage, les émissions sont plus fortes dans les cimenteries à procédé par voie sèche que dans celles à procédé par voie humide. Les dispositifs antipollution les plus utilisés sont les électrofiltres pour les gaz d'échappement des fours de grillage, et les filtres à manches pour les opérations de broyage.

Émissions. Peu de mesures directes des émissions de manganèse des cimenteries ont été effectuées; toutefois, les émissions de particules des différentes étapes du procédé ont été signalées et la teneur en manganèse des émissions a été mesurée (7). Les facteurs d'émission de manganèse ont été calculés en multipliant les facteurs d'émission de particules par la teneur en manganèse des particules émises, soit 0,05 p. 100 (tableau 7) (7).

En 1984, le Canada a produit environ $9,2 \times 10^6$ tonnes de ciment Portland et de ciment à maçonnerie (23). En tenant compte des facteurs d'émission, de la production de ciment et en supposant l'utilisation d'un équipement adéquat de lutte contre les émissions, la masse de Mn émis a été évaluée à 7 tonnes.

TABLEAU 7 FACTEURS D'ÉMISSION DE MANGANÈSE POUR LES CIMENTERIES

Source	Équipement antipollution	Facteur d'émission (kg de Mn/kt de ciment)
Fours du procédé sec	- Aucun	61
	- Électrofiltre	0,0105 à 0,0625
	- Dépoussiéreur à couche filtrante	0,0065 à 0,062
Séchoirs et broyeurs	- Aucun	24
Fours du procédé humide	- Aucun	57
	- Électrofiltre	0,01 à 0,071
		0,0245 à 0,066
Séchoirs et broyeurs	- Aucun	8
Refroidisseur de clinker	- Dépoussiéreur à couche filtrante	0,0025 à 0,03
	- Lit de gravier	0,011 à 0,022
	- Laveur	0,011

2.8 Fabrication de coke métallurgique

Le coke est formé en chauffant indirectement du charbon à faible teneur en soufre et en cendres dans des fours longs et minces de 14,5 à 17 heures. La chaleur libère les constituants volatils du charbon, le benzène et le naphtalène. La plupart des constituants volatils sont condensés et récupérés sous forme de sous-produits. Le résidu chaud, appelé coke, est trempé dans l'eau et séché.

En 1984, le Canada a consommé 6,5 millions de tonnes de charbon métallurgique et produit 4,9 millions de tonnes de coke (24). Environ 95 p. 100 du coke produit au Canada est fabriqué comme sous-produit. Le charbon est chauffé dans une série de fours de cokéfaction rectangulaires appelés batteries.

Sources des émissions et moyens de lutte. Les émissions de la fabrication du coke sont attribuables à la manipulation, au broyage et au mélange des charbons, au chargement du charbon dans les fours incandescents, à la trempe du coke et à la manipulation et au tamisage du coke. On suppose cependant que la plus grande partie du manganèse contenu dans le charbon est volatilisée pendant la cokéfaction et éliminée, le cas échéant, dans les tours de lavage et de refroidissement. Par conséquent, les émissions de manganèse dans l'atmosphère surviennent surtout pendant les opérations de manipulation du charbon.

Émissions. Plusieurs hypothèses ont été posées afin d'évaluer le tonnage émis. Étant donné que les opérations de manipulation du charbon se déroulent à faible température, la teneur des particules émises devrait être semblable à celle du charbon. On a signalé (25) qu'environ 0,75 kg de particules est émis dans l'atmosphère par tonne de coke produit et que la teneur en manganèse des charbons des Appalaches se situe entre 5 et 55 ppm (7). La masse de Mn émis par les cokeries en 1984 a été évaluée à moins d'une tonne.

2.9 Baguettes de soudage

Certaines baguettes de soudage et certains revêtements contiennent du manganèse. Les baguettes à souder l'aluminium contiennent environ 1,5 p. 100 de manganèse et le revêtement des autres baguettes en contient jusqu'à 10 p. 100. On ajoute du manganèse aux baguettes à souder l'aluminium sous forme d'alliage à usages multiples.

Pour fabriquer des baguettes de soudage en aluminium, des lingots d'alliage riche en aluminium contenant du manganèse sont ajoutés à la charge d'aluminium et à l'alliage de rebuts dans un four à réverbère (à 760 °C). Après fusion, le métal s'écoule dans une rigole et il est coulé en lingots. Les lingots sont refroidis, puis réchauffés et laminés

dans un train dégrossisseur. Le produit est envoyé au laminoir et fini par forgeage, matriçage ou tréflage.

Il y a des émissions au cours de la fusion destinée à produire le noyau et aussi pendant le séchage et la cuisson du fondant sur les tiges.

On ne dispose pas d'information sur la quantité de manganèse consommé par la production de baguettes de soudage. Toutefois, les émissions ont été évaluées à moins d'une tonne en prenant pour acquis l'existence d'un équipement antipollution, en supposant un facteur d'émission brute de 8 kg/t de Mn traité et en tenant compte de la production des baguettes de soudage et de la répartition proportionnelle du manganèse utilisé dans les baguettes de soudage aux États-Unis (26).

2.10 Industrie des alliages non ferreux

Le manganèse est allié à des métaux non ferreux comme l'aluminium, le magnésium, le cuivre et le zinc, ainsi que le cuivre et le nickel. Le manganèse est utilisé pour fabriquer des hélices de bateaux ainsi que pour fabriquer des alliages pour résistances électriques à base de cuivre. Le bronze, produit en alliant du manganèse à du cuivre et du zinc, contient jusqu'à 4 p. 100 de manganèse. Il est ajouté en petites proportions pour obtenir des alliages d'aluminium résistant à la corrosion et pour la fabrication de revêtements de baguettes de soudage ou de noyaux de fondants (2). Des bronzes de nickel-aluminium contenant 1,5 p. 100 de manganèse sont utilisés dans certaines applications marines à la place du bronze au manganèse.

En 1984, environ 45 p. 100 des importations de Mn métallique (1355 tonnes) étaient consommées par les industries des alliages non ferreux, principalement par les producteurs d'alliages d'aluminium (1). Les émissions de manganèse de l'industrie des alliages non ferreux ont été évaluées à moins d'une tonne pour 1984. Cette quantité a été calculée à partir d'un facteur d'émission brute de 6 kg/t de Mn traité et en prenant pour acquis l'utilisation d'un équipement antipollution standard dans l'industrie de l'aluminium (26).

2.11 Sources diverses

2.11.1 Manganèse. Les émissions de manganèse pendant la production de manganèse résultent de la manipulation, du broyage et du grillage du minerai de Mn. Étant donné que tout le manganèse consommé au Canada est importé (!) et que la production de manganèse est nulle, aucune émission de manganèse n'est attribuable à cette industrie.

2.11.2 Produits chimiques. Le minerai de manganèse, surtout le dioxyde, est utilisé dans l'industrie chimique comme oxydant pour la production de l'hydroquinone, du

permanganate de potassium, du sulfate de manganèse, du chlorure de manganèse, des oxydes de manganèse et d'autres produits chimiques (26). Ces industries produisent des émissions; toutefois, Statistique Canada et Énergie, Mines et Ressources Canada n'indiquent pas de fabrication de produits chimiques à base de manganèse (2, 27, 28). Il n'y a donc aucune émission due à la production de produits chimiques.

2.11.3 Autres. Le manganèse et ses composés sont utilisés dans la production d'engrais, d'aliments pour volaille et pour animaux, de produits pharmaceutiques, de verres, de produits céramiques pour la coloration des briques, de siccatifs pour peinture, d'oxydants et de ferrites utilisés dans les aimants. Ils servent également pour la dépollution de l'air et le traitement de l'eau (26). On ne dispose pas de données sur l'utilisation de ces produits chimiques au Canada. Les émissions dues à leur utilisation ont été évaluées lorsqu'une information suffisante a pu être obtenue.

3 ÉMISSIONS DUES À LA CONSOMMATION DE COMBUSTIBLES - SOURCES FIXES

3.1 Centrales thermiques

En 1985, l'électricité produite par les centrales thermiques au charbon comptait pour 54,6 p. 100 de la production totale des centrales thermiques, contre 4,9 p. 100 pour les centrales au mazout, 1,3 p. 100 pour les centrales au gaz naturel et 39,2 p. 100 pour les centrales nucléaires. Les centrales hydro-électriques produisaient 67,1 p. 100 d'une puissance totale de 446 413 GWh (29).

Deux systèmes de base sont utilisés pour la production d'énergie électrique à partir de combustibles fossiles: la production de vapeur et la combustion interne (turbine à gaz et moteurs alternatifs). Les générateurs sont chauffés au charbon, au mazout, au pétrole brut ou au gaz naturel (la production de vapeur peut être amorcée à l'aide d'huile légère, de gaz naturel, de kérosène ou de carburant diesel), alors que les moteurs alternatifs utilisent de l'huile légère, du gaz naturel ou une combinaison des deux, ou du carburant diesel.

Sources des émissions et moyens de lutte. La quantité de manganèse émis au cours du processus de combustion varie suivant la teneur en manganèse du combustible, la répartition du manganèse entre les cendres volantes de la chaudière et les cendres lourdes, ainsi que la teneur en manganèse des cendres volantes fines. On trouve du manganèse dans les huiles légères, dans les huiles lourdes et dans le charbon (7).

Les teneurs en manganèse du charbon sont comprises entre 5 et 240 ppm (30, 31). Les teneurs en manganèse du pétrole brut sont très inférieures, soit de 0,005 à 1,45 ppm (en moyenne 0,21 ppm pour le pétrole brut des É.-U.) (26). La teneur en manganèse des huiles à chauffage résiduelles varie de 0,16 et 0,01 ppm dans le cas de l'huile distillée (7).

Le devenir des éléments traces résultant du processus de combustion peut être classé dans une des trois catégories suivantes:

1) proportions approximativement égales dans les cendres volantes et les cendres lourdes;
2) proportion plus grande dans les cendres volantes;
3) rejet dans l'atmosphère principalement à l'état de vapeurs.

En général, les émissions de manganèse provenant de la combustion de charbon appartiennent à la catégorie 1; toutefois, des études ont révélé le comportement décrit

par la catégorie 2 là où l'on utilise des dépoussiéreurs à parois froides (7). Les émissions de manganèse provenant de la combustion d'huile correspondent habituellement à la catégorie 2, principalement parce que peu de cendres lourdes sont formées au cours du processus de combustion. La distribution granulométrique des particules de manganèse dans les cendres volantes est une question importante parce qu'elle détermine l'efficacité du captage des particules.

Toutes les grandes centrales au charbon sont équipées d'électrofiltres pour le captage des particules. Leur rendement de captage (pouvoir d'arrêt) varie de 94,2 à 99 p. 100. Des cyclones dont le rendement atteint 70 p. 100 sont utilisés à certaines stations et l'une d'elles utilise un dépoussiéreur à couche filtrante très efficace (32).

TABLEAU 8 FACTEURS D'ÉMISSION DE MANGANÈSE POUR LA COMBUSTION DU CHARBON ET DU MAZOUT DANS LES CHAUDIÈRES À VAPEUR

Type de combustible	Type de chaudière	Équipement antipollution	Facteur d'émission de Mn (pg/J)
Charbon bitumineux	Charbon pulvérisé, fond sec	- Électrofiltre	41,3
		- Laveur	48,2
		- Aucun	98,0
	Charbon pulvérisé, fond humide	- Électrofiltre	33,5
	Cyclone	- Électrofiltre	26,1
		- Laveur	54,2
		- Aucun	98,0
	Distributeur automatique	- Multicyclone	47,3
Charbon anthraciteux	Charbon pulvérisé	- Électrofiltre	41,3
	Distributeur automatique	- Multicyclone	47,3
Lignite	Charbon pulvérisé, fond sec	- Électrofiltre	18,1
	Charbon pulvérisé, fond humide	- Électrofiltre	14,7
	Cyclone	- Électrofiltre	57,2
		- Multicyclone	711
		- Multicyclone	47,3
Huile résiduelle	Alimentation tangentielle	- Électrofiltre	2,2
		- Aucun	11,0
	Alimentation de paroi	- Électrofiltre	2,2
		- Aucun	11,0

Émissions. Les émissions des centrales thermiques au charbon ont été évaluées en se basant sur le type et la consommation de charbon de chaque station (33, 34), la teneur en manganèse du charbon consommé (35, 36, 37), les résultats des mesures à la source, les données sur les émissions de quatre centrales canadiennes (38), et des facteurs d'émission calculés à partir de la documentation (7). Les facteurs d'émission pour les chaudières à charbon et au mazout sont indiqués au tableau 8. Il faut noter que ces facteurs d'émission sont généraux et qu'ils peuvent ne pas s'appliquer à une station donnée.

Dans le cas des centrales au mazout, les émissions étaient basées sur la consommation, la valeur énergétique du carburant, le type de chaudière et le facteur correspondant d'émission (32, 33). Les émissions de manganèse dues à la production d'électricité ont été évaluées à 14 tonnes pour 1984.

3.2 Consommation de combustibles dans l'industrie

En 1984, environ 1 615 000 tonnes de charbon, 3 789 000 m^3 d'huile lourde et 685 000 m^3 d'huile légère ont été consommés par l'industrie (33).

Il y a du manganèse dans les émissions dues à la consommation de combustibles par les industries. Les types de combustibles contenant du manganèse et leurs facteurs d'émission sont indiqués au tableau 9. En se basant sur ces facteurs d'émission (7), la quantité de combustible consommée (34) et la valeur énergétique du combustible, les émissions du manganèse des chaudières industrielles alimentées en combustibles fossiles ont été évaluées à 3 tonnes en 1984.

TABLEAU 9 FACTEURS D'ÉMISSION DE MANGANÈSE POUR LES CHAUDIÈRES INDUSTRIELLES AU CHARBON ET AU MAZOUT

Type de combustible	Type de chaudière	Équipement antipollution	Facteur d'émission de Mn (pg/J)
Charbon bitumineux	- Charbon pulvérisé	- Multicyclone	29,4
		- Laveur	6,3
	- Distributeur automatique	- Multicyclone	47,3
Huile résiduelle	- Alimentation tangentielle	- Laveur	1,3
		- Aucun	6,5
	- Alimentation de paroi	- Laveur	1,3
		- Aucun	6,5
Huile légère		- Aucun	0,6

3.3 Consommation de combustibles à des fins commerciales

Environ 42 000 tonnes de charbon, 753 000 m^3 d'huile lourde et 1 631 700 m^3 d'huile légère ont été consommés à des fins commerciales en 1984 (33).

Les combustibles les plus souvent utilisés dans les établissements commerciaux sont l'huile lourde, l'huile légère, le gas-oil, le kérosène et (en petite quantité) le charbon. Parmi ces combustibles, seuls l'huile lourde, l'huile légère et le charbon contiennent du manganèse (tableau 10). Les émissions de manganèse des établissements commerciaux ont été évaluées à 340 kg pour 1984, d'après les quantités de combustible consommées et les facteurs d'émission appropriés.

TABLEAU 10 FACTEURS D'ÉMISSION DE MANGANÈSE POUR LES CHAUDIÈRES AU CHARBON ET AU MAZOUT DU SECTEUR COMMERCIAL

Type de combustible	Type de chaudière	Équipement antipollution	Facteur d'émission de Mn (pg/J)
Charbon bitumineux	Distributeur automatique	Aucun	111
Huile résiduelle	Tous	Aucun	6,5
Fuel-oil distillé	Tous	Aucun	0,6

3.4 Consommation de combustibles du secteur du logement

Au Canada, environ 152 000 tonnes de charbon, 89 100 m^3 d'huile lourde et 4 893 000 m^3 d'huile légère ont été consommés par le secteur du logement.

Les valeurs de consommation d'huile lourde, d'huile légère et de charbon (33), ainsi que les facteurs appropriés d'émission de la documentation (7), ont été utilisées pour évaluer les émissions de manganèse à 3 tonnes pour 1984. Les facteurs d'émission présentés au tableau 11, qui sont basés sur l'information accessible, ne doivent être utilisés que comme lignes directrices; les émissions de sources particulières peuvent présenter de fortes variations. On trouvera dans la figure 4 une répartition par type de combustible pour les sources stationnaires de combustion.

TABLEAU 11 FACTEURS D'ÉMISSION DE MANGANÈSE POUR LES CHAUDIÈRES AU CHARBON ET AU MAZOUT DU SECTEUR DU LOGEMENT

Type de combustible	Type de chaudière	Équipement antipollution	Facteur d'émission de Mn (pg/J)
Charbon bitumineux	Tous	Aucun	2150
Charbon anthraciteux	Tous	Aucun	66,2
Lignite	Tous	Aucun	430
Fuel-oil distillé	Tous	Aucun	0,6
Huile lourde	Tous	Aucun	6,5

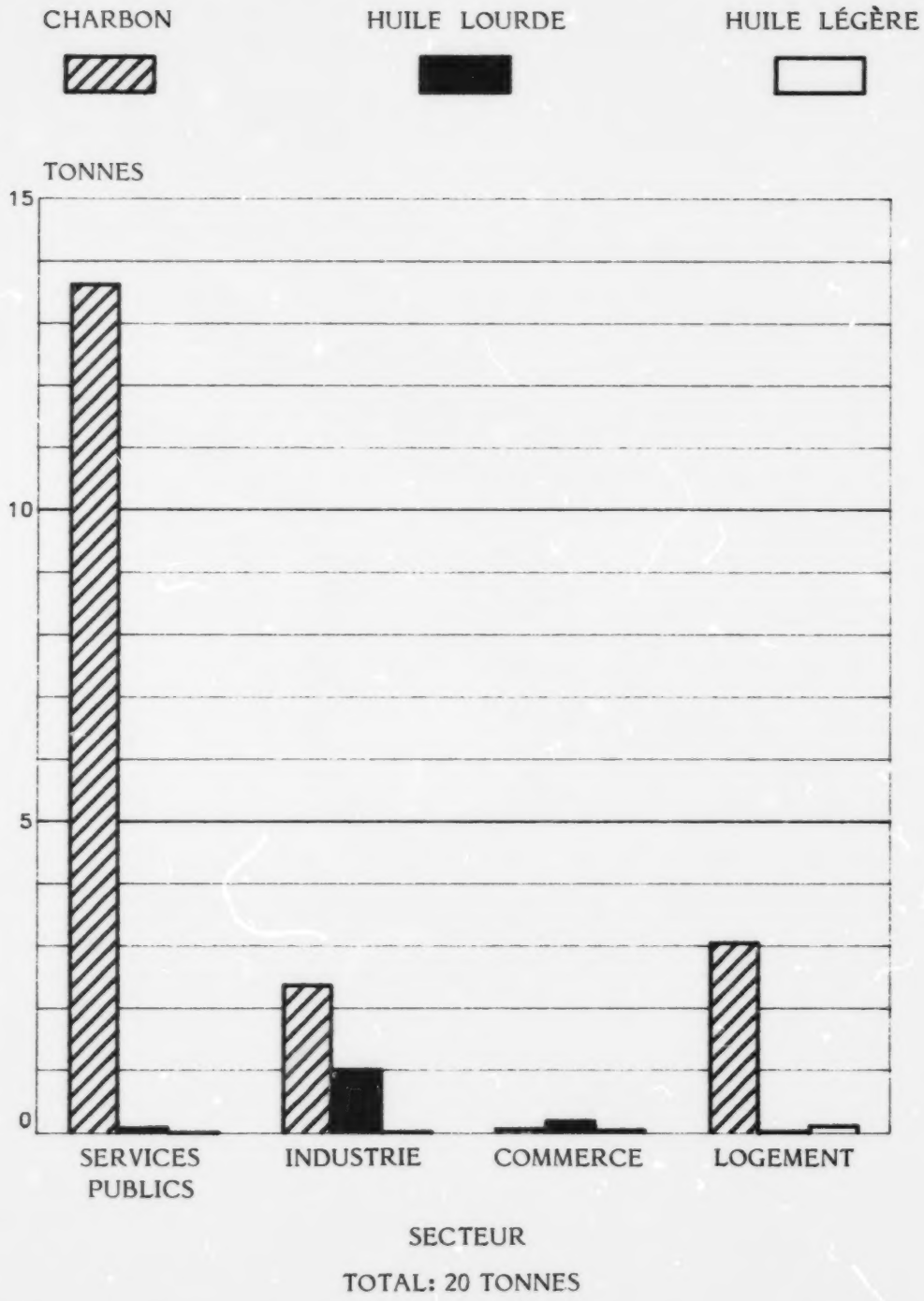


FIGURE 4 ÉMISSIONS DE MANGANÈSE PAR TYPE DE COMBUSTIBLE PROVENANT DE SOURCES STATIONNAIRES DE COMBUSTION (1984)

4 ÉMISSIONS DUES À LA CONSOMMATION DE COMBUSTIBLES - SOURCES MOBILES

4.1 Consommation d'essence par les véhicules routiers et autre matériel roulant

Les émissions des véhicules routiers à essence (automobiles, camions, autobus et motocyclettes) sont décrites dans le présent chapitre. Les émissions de manganèse provenant de la consommation d'essence par le matériel agricole, de construction et d'exploitation forestière ont également été examinées.

L'essence et le carburant diesel ne contiennent pas de manganèse normalement. On en trouve cependant à cause de l'addition dans l'essence d'agents antidétonants comme le manganèse-tricarbonyle méthylcyclopentadiènyle (MMT), le LP62 et le LP46. Des dérivés de manganèse-carbonyle sont aussi utilisés comme agent anti-fumée dans les carburants diesel, les huiles résiduelles et les carburéacteurs.

En 1984, le Canada a importé des quantités d'additifs équivalant à 866 tonnes de MMT (39). Les propriétés physiques du MMT et des additifs sont décrites au tableau 12.

4.1.1 Sources des émissions et moyens de lutte. La plus grande partie des additifs (environ 99 p. 100) est brûlée avec le carburant et le manganèse est converti en oxyde, Mn_3O_4 (7, 40). Le manganèse ne brûle pas et le carburant répandu est rapidement converti en oxydes et en carbonates de manganèse (7).

Plusieurs études ont été consacrées aux effets du MMT sur les dispositifs antipollution et sur les émissions. Les résultats de ces études varient considérablement (41, 42, 43).

Un rapport récent (43), préparé par un groupe de travail du Comité sur l'essence et les combustibles de rechange de l'Office des normes générales du Canada, dans lequel de nombreuses études ont été examinées, a conclu que la présence de MMT dans les essences du commerce n'avait pas d'effets décelables sur les émissions de monoxyde de carbone ou d'oxydes d'azote. Toutefois, les émissions d'hydrocarbures (HC) peuvent augmenter d'une valeur moyenne de 0,03 à 0,11 g/mille à cause de la présence de MMT.

Les principales conclusions de ce rapport s'appuyaient sur deux séries de tests: la première faite dans le cadre d'une étude (42) du Coordinating Research Council (CRC) et portant sur 63 véhicules en 1977 et 1978; la seconde menée en 1984 par Environnement Canada sur 16 voitures de modèle Cadillac munies d'un catalyseur à oxydation couplé à un catalyseur à trois voies.

TABLEAU 12 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU MMT ET DES ADDITIFS DE CE TYPE (39)

MMT ($CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$)	MMT	LP62	LP46
Pourcentage massique de MMT	100	62	46
Pourcentage massique de solvant		38	54
Pourcentage volumique de MMT	100	50	34
Pourcentage volumique de solvant		50	66
Pourcentage massique minimal de Mn	24,4	15,13	11,22
Couleur	Orange	Orange	Orange
État	Liquide	Liquide	Liquide
Masse volumique à 20 °C	0,00138 kg/m^3	0,00111 kg/m^3	0,00702 kg/m^3
Point de congélation (initial)	- 1 °C	- 22 °C	- 29 °C
Point d'éclair (v.c.)	96 °C	52 °C	48 °C
Tension de vapeur à 0 °C	5,87 Pa	198,65 Pa	261,31 Pa
Viscosité à 20 °C	0,0052 Pa · s	0,0015 Pa · s	0,0012 Pa · s
g/l (Mn élémentaire/composé)	337	169	115
g/kg (Mn élémentaire/composé)	224	152	112

Les résultats de l'étude d'Environnement Canada ont indiqué que les émissions d'hydrocarbures de ces véhicules ne dépasseraient pas la limite recommandée de 0,25 g/km si elles étaient extrapolées en fonction d'une distance de 80 500 km. Il n'a pu être établi que la présence de MMT dans l'essence provoquait une hausse des émissions d'hydrocarbures, faute de données de référence pour des véhicules semblables utilisant une essence sans MMT.

L'étude du CRC conclut que la présence de MMT n'avait pas d'effet sur l'obstruction du catalyseur et la durée de vie des bougies.

Sur la foi de ces résultats, le groupe de travail recommanda que la teneur en MMT de l'essence sans plomb demeure inchangée au Canada (43).

4.1.2 Émissions. On ne dispose pas de données sur le pourcentage actuel de manganèse provenant du MMT rejeté. Seulement environ 0,1 p. 100 du MMT est rejeté sans avoir été brûlé dans les gaz d'échappement (7). La plus grande partie du manganèse est convertie en Mn_3O_4. Au Canada, la limite recommandée pour les additifs à base de MMT dans l'essence est de 18 mg/l pour les carburants avec ou sans plomb. Cette teneur

maximale est devenue réglementaire dans certaines provinces (44). En se basant sur une teneur en manganèse de 24,4 p. 100 pour le MMT (45), la quantité de MMT importé au Canada et l'hypothèse (prudente) selon laquelle tout le manganèse est rejeté dans l'atmosphère, les émissions de Mn pour 1984 ont été évaluées à 211 tonnes. Cette évaluation se compare favorablement à une autre, basée sur les ventes d'essence en 1984 (46), combinée avec des mesures du manganèse dans les essences au plomb et sans plomb (47, 48). Le lecteur trouvera au chapitre 7 des évaluations de la quantité des émissions de Mn, au cours des dernières années, attribuables à la consommation d'essence contenant du MMT.

4.2 Aéronefs

Dans la présente section, les aéronefs examinés sont pourvus de moteurs à mouvement alternatif (à pistons) qu'on retrouve principalement dans les petits appareils.

On estime que les émissions de manganèse sont nulles, étant donné qu'on ne signale aucun additif au manganèse dans l'essence d'aviation. Comme les teneurs en Mn des carburéacteurs ne sont pas connues, aucune évaluation n'a été faite des émissions des avions réactés.

4.3 Moteurs hors-bord à essence

Les émissions dans l'atmosphère des moteurs hors-bord à essence n'ont pas été évaluées à cause du manque de données. Toutefois, parce que la teneur en manganèse de l'essence au plomb est inférieure à celle de l'essence sans plomb (48), parce que la quantité d'essence consommée par les moteurs des embarcations ne représente qu'une faible portion de toute l'essence consommée et parce que la plus grande partie de l'échappement des moteurs hors-bord se fait sous l'eau, on a considéré que ces émissions étaient négligeables.

5 ÉMISSIONS PROVENANT DE L'INCINÉRATION DE DÉCHETS

5.1 Incinération de résidus urbains

L'incinération municipale est un procédé qui réduit le volume des déchets solides. Certains incinérateurs sont mieux adaptés à l'incinération de certains déchets ayant des caractéristiques physiques particulières. Les incinérateurs municipaux types sont des fours à garnissage réfractaire ou à parois refroidies à l'eau, pourvus d'une grille sur laquelle les déchets sont brûlés. Les gaz d'échappement comportant du manganèse passent généralement par un dispositif d'épuration avant d'être rejetés dans l'atmosphère.

Sources des émissions et moyens de lutte. La quantité de manganèse émis au cours de l'incinération des résidus urbains (ordures ménagères) varie suivant:

1) la teneur en manganèse des résidus;
2) la quantité de manganèse adsorbé sur les particules ou volatilisé dans l'effluent gazeux;
3) le type de dispositif antipollution utilisé (49).

La température de combustion de l'incinérateur peut influer sur le processus de volatilisation des espèces de manganèse et augmenter les émissions. Les dispositifs antipollution utilisés dans les incinérateurs municipaux vont de systèmes qui réduisent simplement la vitesse des gaz dans des enceintes à des électrofiltres perfectionnés qui retiennent jusqu'à 99 p. 100 de toutes les particules (49).

Émissions. Les émissions ont été évaluées en se basant sur la quantité de résidus incinérés par chaque usine, sur un facteur d'émission de 0,020 kg/t de résidus pour les émissions brutes (26), de 0,005 kg/t de résidus pour les émissions épurées (7) et, dans le cas de l'incinérateur de l'Î.-P.-É., sur une valeur de 0,0011 kg/t de résidus (50).

En 1985, environ 909 000 tonnes de résidus ont été brûlées dans les incinérateurs canadiens. Les émissions totales de manganèse provenant de l'incinération de résidus urbains ont été évaluées à 5 tonnes pour 1985.

5.2 Incinération de boues d'épuration

Les boues d'épuration sont un sous-produit du traitement des eaux usées. Au cours du processus d'incinération, les boues sont asséchées avant la combustion et on les chauffe jusqu'au point d'allumage. Un apport d'air et un apport auxiliaire de combustible peuvent être nécessaires pour entretenir la combustion. Les cendres inorganiques et résiduelles sont ensuites refroidies et éliminées. Les fours à foyers multiples ont été

utilisés dans trois usines d'incinération, alors que les autres utilisaient des fours à lit fluidisé. Le four est la principale source d'émission de particules.

Sources des émissions et moyens de lutte. Comme dans le cas de l'incinération des résidus urbains, la quantité des émissions de manganèse provenant de l'incinération des boues d'épuration varie suivant la teneur en manganèse des boues, la quantité de manganèse adsorbée sur les particules ou volatilisée dans l'effluent gazeux et le type d'équipement antipollution utilisé. Les concentrations de manganèse dans les eaux usées municipales varient fortement, suivant la proportion de déchets industriels, le mélange d'eaux usées domestiques et pluviales et la quantité d'infiltration de composés autres que les boues d'épuration (49).

Émissions. Des traces de manganèse ont été mesurées dans les boues d'épuration, soit de 100 à 8800 ppm (7). En se basant sur les quantités de boues incinérées, on a calculé les émissions à l'aide des facteurs d'émission indiqués au tableau 13.

En 1985, environ 111 000 tonnes de boues d'épuration ont été incinérées au Canada. Les émissions totales de manganèse attribuables à l'incinération de ces boues ont été évaluées à moins d'une tonne pour 1985.

TABLEAU 13 FACTEURS D'ÉMISSION DE MANGANÈSE POUR LES INCINÉRATEURS MUNICIPAUX DE RÉSIDUS URBAINS ET DE BOUES D'ÉPURATION

Type d'incinérateur	Équipement antipollution	Facteur d'émission de Mn (kg/t de résidus brûlés)
Résidus urbains	- Aucun	0,020
	- Électrofiltres	0,005
Boues d'épuration (foyers multiples)	- Laveur	0,002
Boues d'épuration (lit fluidisé)	- Laveur	0,0003

6 ÉMISSIONS DE SOURCES DIVERSES

6.1 Commercialisation de l'essence

En plus des émissions de composés inorganiques de manganèse résultant de la combustion de l'essence au MMT, il peut y avoir des émissions de composés organiques de manganèse au cours de la manipulation de l'essence. L'évaporation du MMT et d'autres produits à base de manganèse carbonyle, toutefois, n'est probablement pas responsable d'émissions importantes de manganèse dans l'atmosphère.

Le MMT du commerce est un liquide se solidifiant à -1 °C et qui bout à 233 °C (7). Son point d'éclair est de 96 °C et sa masse volumique, de 1,38 g/ml. Dans le cas de l'essence ordinaire, 90 p. 100 des hydrocarbures sont distillés à 167 °C et le point sec se situe à 209 °C (51). Donc, le MMT est beaucoup moins volatil que l'essence.

Étant donné qu'aucun facteur d'émission n'a été calculé pour les émissions de manganèse causées par l'évaporation, celles-ci n'ont pas été estimées. À cause de la faible volatilité du MMT par rapport à l'essence, les pertes par évaporation du réservoir d'essence ne sont pas considérées comme des sources importantes d'émission de manganèse.

6.2 Utilisation de pesticides

En 1985, environ 1380 tonnes de Maneb et de Mancozeb (pesticides contenant du manganèse) ont été vendues au Canada. Ces deux pesticides sont utilisés comme fongicides et ont une composition chimique très semblable. La principale différence est que le Mancozeb contient du zinc et a des caractéristiques fongicides supérieures. Leur principale utilisation est la lutte contre certaines maladies fongiques spéciales du gazon et des légumes (y compris des pommes de terre et des tomates), ainsi que la lutte contre certains insectes et certaines maladies fongiques des roses et des fleurs (52).

Quand on considère les émissions provenant de l'épandage des pesticides, il est important de considérer tous les paramètres qui permettent de déterminer le pourcentage de dérive, (c.-à-d. la quantité de pesticides qui va ailleurs que sur la zone cible). Les facteurs qui influent sur la dérive sont la taille des gouttelettes de liquide, la vitesse du vent, la température, l'épaisseur du feuillage, la densité, l'humidité et l'habileté de l'opérateur.

L'épandage des pesticides dépend de la composition du produit chimique et de l'effet souhaité. Les pertes qui surviennent au cours de l'épandage aérien varient entre 10 et 50 p. 100 (53). En ce qui concerne l'épandage sur les arbres fruitiers, la proportion

émise dans l'atmosphère peut être de 50 p. 100 au début de la saison, alors que les feuilles sont petites, mais à mesure que la surface foliaire augmente, la dérive diminue. Dans d'autres types d'utilisations, on note une perte d'environ 10 p. 100.

En se basant sur un facteur de perte de 10 p. 100 et sur une teneur en manganèse d'environ 20 p. 100 dans le cas du Mancozeb (52), on a évalué à 28 tonnes les émissions causées par l'utilisation des pesticides en 1985.

7 TENDANCES DES ÉMISSIONS

L'importance quantitative des émissions de manganèse dépend principalement de trois secteurs: la production de ferro-alliages, la production de fer et d'acier et les véhicules à moteur essence. Au Canada, ces trois secteurs ont produit 92 p. 100 des émissions de manganèse en 1984.

Le présent rapport est le premier publié sur les émissions de manganèse au Canada. Une étude antérieure (1972) a été commandée par Environnement Canada à des fins internes; toutefois, toute comparaison entre la première étude et celle-ci exige certaines précautions. Les évaluations de 1972 étaient basées sur l'hypothèse selon laquelle aucun équipement antipollution n'était utilisé dans l'industrie des ferro-alliages ou dans l'industrie du fer et de l'acier. Les évaluations des émissions avaient été de beaucoup supérieures à celles qui sont indiquées dans le présent rapport. Les émissions des véhicules à moteur essence étaient considérées comme négligeables en 1972. Ce n'est qu'en 1976 que le MMT a fait son apparition dans l'essence, et ce n'est qu'en 1977 que des émissions ont été observées en quantité importante.

Les tendances générales des émissions suivent l'activité des industries des ferro-alliages, du fer et de l'acier, puisque ces industries produisaient 75 p. 100 des émissions totales en 1984, et environ 80 p. 100 de celles-ci en 1985. Bien que la consommation d'essence au MMT contribue dans une proportion appréciable à l'ensemble des émissions de manganèse, les émissions de ce secteur sont demeurées relativement constantes au cours des années 1980. En fait, bien que l'ensemble des émissions ait augmenté de 10 tonnes de 1984 à 1985, la part attribuable à la consommation d'essence au MMT est passée de 17 à 14 p. 100.

La figure 5 illustre les tendances des émissions de manganèse provenant de la consommation d'essence au MMT. Il s'agit d'évaluations prudentes fondées sur l'hypothèse selon laquelle tout le manganèse contenu dans l'essence est rejeté dans l'atmosphère, et sur des informations fournies par Ethyl Canada (46).

Les quantités maximales possibles d'émissions de manganèse provenant de la consommation d'essence sont évaluées à 518 tonnes. Cette valeur est basée sur la production d'essence de 1985 et sur une teneur en manganèse de 18 mg de Mn/l d'essence. Il s'agit de la limite actuelle établie par l'Office des normes du générales du Canada. Il est vraisemblable que les émissions se maintiendront à ce niveau jusqu'à l'élimination de l'essence au plomb, étant donné que les teneurs actuelles en manganèse sont respectivement de 3 mg/l et 13 mg/l pour les essences au plomb et sans plomb.

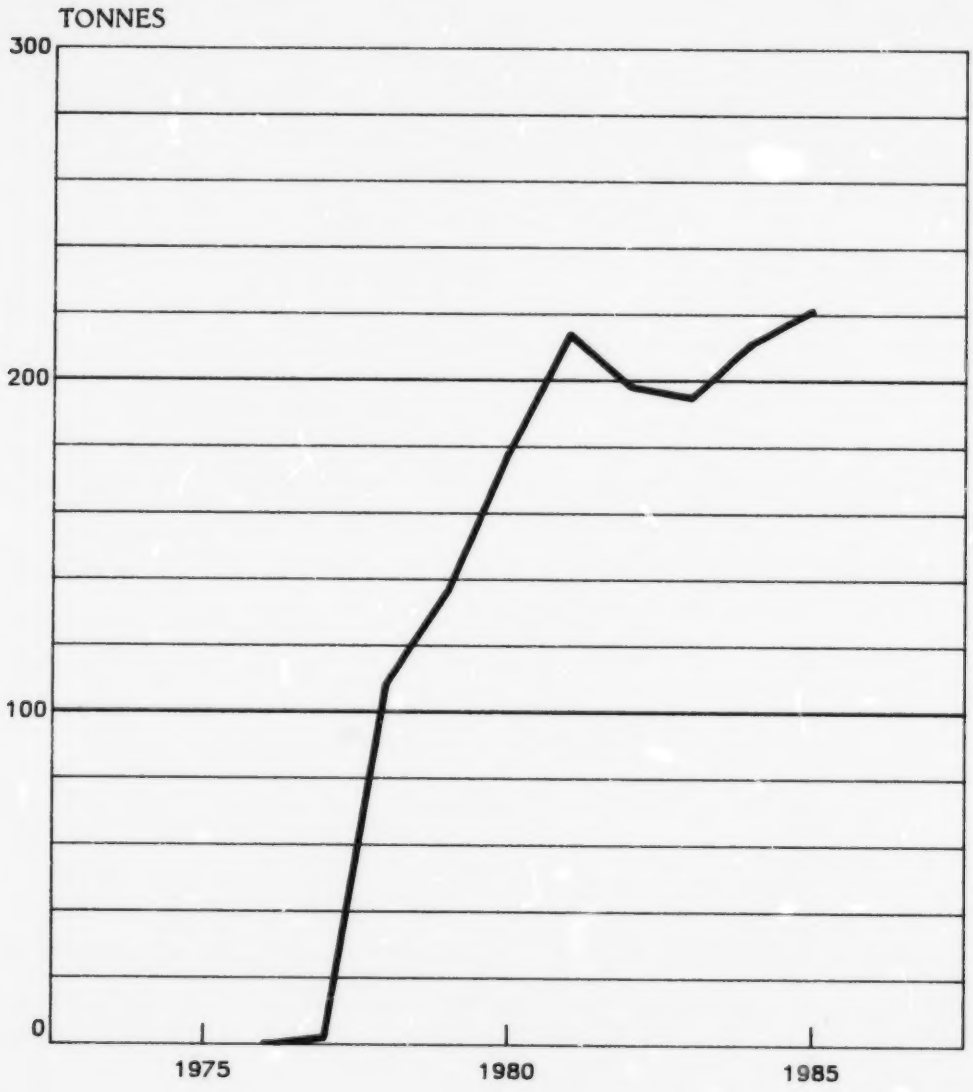


FIGURE 5 ÉVALUATIONS DES ÉMISSIONS DE MANGANÈSE DUES À LA CONSOMMATION D'ESSENCE (1975-1985)

RÉFÉRENCES

1. Philips, D.R., Le manganèse, dans *Annuaire des minéraux du Canada 1985: aperçu et perspectives*, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1986.

2. Énergie, Mines et Ressources Canada, Manganèse. *Un produit minéral importé*, 1985.

3. OMS, *Le manganèse*, coll. "Critères d'hygiène de l'environnement", nº 17, 1981.

4. National Academy of Sciences, *Manganese*, Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, Washington, D.C., 1973.

5. Anon., Manganese, dans *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*, D. Van Nostrand Company (Canada Ltd.), 1983.

6. Anon., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3e édition, vol. 4, John Wiley and Sons, 1981.

7. U.S. Environmental Protection Agency, *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Manganese*, EPA-450 14-84-007h, sept. 1985.

8. U.S. Environmental Protection Agency, *Health Assessment Documents for Manganese*, rapport définitif, EPA-600/8-83-013-F, août 1984.

9. Ferro Alloy Producers, communication personnelle, sept. 1986.

10. U.S. Environmental Protection Agency, *A Review of Standard of Performance for New Stationary Sources, Ferroalloy Production Facilities*, EPA-450/3-80-041, déc. 1980.

11. Environnement Canada, *Ferroalloy Production and Allied Industries Questionnaire*, 1976.

12. Dealy, J.O. et A.M. Killin, *Engineering and Cost Study of the Ferroalloy Industry*, EPA-450/2-74-008, mai 1974.

13. McCuthcheon, W.J., Le cuivre, dans *Annuaire des minéraux du Canada 1985: aperçu et perspectives*, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1986.

14. Telewiak, R.G., Le nickel, dans *Annuaire des minéraux du Canada 1985: aperçu et perspectives*, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1986.

15. McInnis, R., Le fer et l'acier, dans *Annuaire des minéraux du Canada 1985: aperçu et perspectives*, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1986.

16. U.S. Environmental Protection Agency, *Control Techniques for Particulate emissions from Stationary Sources*, vol. 2, EPA-450/3-81, sept. 1982.

17. Industrie canadienne de l'acier, communication personnelle, 1986.

18. Anon., *World Steel Industry Data Handbook, 33, Metal Producing*, vol. 5, McGraw-Hill, New York, 1982.

19. Warda, R.D., Énergie, Mines et Ressources Canada, communication personnelle, oct. 1986.

20. Statistique Canada, Division de la métallurgie du fer, communication personnelle, 1986.

21. Reade, J., Canadian Foundry Association, communication personnelle, 1986.

22. Warda, R.P. et R.K. Bahr, *Échantillonnage et caractérisation des émissions des cubilots*, Énergie, Mines et Ressources Canada, juillet 1973.

23. Stonehouse, D.H., Le ciment, dans *Annuaire des minéraux du Canada 1985: aperçu et perspectives*, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1986.

24. Aylsworth, J.A., Le charbon et le coke, dans *Annuaire des minéraux du Canada 1985: aperçu et perspectives*, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1986.

25. Choquette, P.J., *Les moyens de lutte contre les émissions atmosphériques dans les cokeries*, Environnement Canada, rapport EPS 3-AP-74-6F, nov. 1974.

26. Anderson, D., *Emission Factors for Trace Substances*, EPA-450/2-73-001, 1973.

27. Statistique Canada, *Fabricants de produits chimiques divers*, publication nº 46-216, 1983.

28. Statistique Canada, *Fabricants de produits chimiques industriels*, publication nº 46-219, 1980.

29. Association canadienne de l'électricité, *Électricité 86*, 1986.

30. Edwards, L.O. et collab., *Trace Metals and Stationary Conventional Combustion Processes*, vol. 1, EPA-600/7-80-155a, août 1980.

31. Environnement Canada, *Coal Study*, éd. prov., déc. 1980.

32. Teknekron Research Inc., *A Study to Ascertain the Increase in Electric Power Prices Due to Implementing Controls to Reduce Acid Rain Pollutants from Thermal Power Stations*, annexe 13, juin 1981.

33. Énergie, Mines et Ressources Canada, *Bulletin trimestriel. Disponibilités et écoulements d'énergie au Canada*, 1984.

34. Énergie, Mines et Ressources, *Examen de la statistique du charbon au Canada*, 1983.

35. Landheer, F., Dibbs, H. et J. Labuda, *Les éléments à l'état de traces dans les charbons canadiens*, Environnement Canada, rapport EPS 3-AP-82-6F, août 1982.

36. Ontario Hydro, *Trace Element Content of Western Canadian Coals*, rapport nº 80-309-A, 1980.

37. Ontario Hydro, *Trace Element Content of American Coals*, rapport nº 77-156-k, 1977.

38. Association canadienne de l'électricité. *Détermination des éléments traces lors de leur rejet par les centrales canadiennes alimentées au charbon*, rapport de recherche nº 001G194, vol. 1, 1985.

39. Spence, A.E., Ethyl Canada Inc., communication personnelle, 1986.

40. Ter Haar, G.L. et collab., Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl As an Antiknock, Composition and Fate of Manganese Exhaust Products, dans *J. of Air Pollution Control Association*, 25(8): 858-60, 1975.

41. Furey, R.L. et J.C. Summers, *How MMT Causes Plugging of Monolithic Converters*, SAE Report Conference, nº 780208-46, 1978.

42. CRC, *Results of Coordinating Research Council MMT Field Test Program*, SAE Technical Paper Series, 790706, juin 1979.

43. Office des normes générales du Canada. *An Assessment of the Effect of MMT on Light-duty Vehicle Exhaust Emissions in the Canadian Environment*, Comité sur l'essence et les carburants de rechange, avril 1986.

44. Office des normes générales du Canada, *Essence, auto, sans plomb*, norme nº CAN2-3.5 - M79, mai 1979.

45. Ethyl Canada Inc., *Antiknock Compound-MMT*, Fact Sheet, 1986.

46. Ethyl Canada Inc., *Yearly Report of Gasoline Sales*, 1984.

47. Conseil national de recherches du Canada, *Propriétés des essences auto de types sans plomb régulier et super*, publication nº 17828, 1979.

48. Conseil national de recherches du Canada, *Propriétés des essences automobile de type avec plomb régulières*, publication nº 19949, 1982.

49. Gerstle, R.W. et D.N. Albrinck, Atmospheric Emissions of Metals from Sewage Sludge Incineration, dans *J. of Air Pollution Control Association*, 32(11): 1119-1123, 1982.

50. Concord Scientific Corporation/Environnement Canada, *National Incinerator Testing and Evaluation Program (NITEP) PEI Testing Program*, vol. 4, résultats détaillés IP-44, juin 1985.

51. Lane, J.C., Gasoline and Other Motor Fuels, dans *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3e édition, vol. 11, John Wiley, New York, 1981.

52. Agriculture Canada, *Rapport du sondage auprès des fabricants de pesticides enregistrés*, Maneb, Mancozeb, 1984.

53. Chiba, M., R.W. Fisher et D.C. Hernes, Pesticide Pollution in Relation to Orchard Spray Application, dans *Proceedings of the International Conference on Identification of Environmental Pollutants*, p. 250-254, 1971.